

I. 1. Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к новому соединению, содержащему ион гидрида, имеющему энергию связи, большую примерно 0,8 эВ (далее "ион гидридо гидрида"). Новый ион гидрида также может быть комбинирован с катионом, таким как протон, для получения новых соединений.

2. Предшествующий уровень техники

2.1. Гидриды

Атом водорода, имеющий энергию связи, даваемую уравнением

$$\text{Энергия связи} = \frac{13,6 \text{ эВ}}{(1/p)^2}, \quad (1)$$

где p - целое, большее 1, предпочтительно от 2 до 200, описан в работе Р. Милс (R. Mills), Итоговая объединенная теория классической квантовой механики, редакция Сентябрь 1996 ("96 Mills GUT"), представленной фирмой BlackLight Power, Inc., Great Valley Corporate Center, 41 Great Valley Parkway, Malvern, Пенсильвания 19355, и в предыдущих заявках РСТ/US 96/07949, РСТ/US 94/02219, РСТ/US 91/8496 и РСТ/US 90/1998, полные описания которых используются здесь в качестве ссылок (далее "Предыдущие публикации Милса"). Энергия связи атома, иона или молекулы, также известная как энергия ионизации, представляет энергию, требуемую для удаления одного электрона от атома, иона или молекулы.

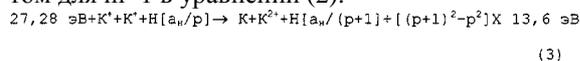
Атом водорода, имеющий энергию связи, даваемую уравнением (1), далее рассматривается как атом гидридо или гидридо. Обозначение для гидридо радиуса a_n/p , где a_n - радиус обычного атома водорода, представляет $H[a_n/p]$. Атом водорода с радиусом a_n далее рассматривается как "обычный атом водорода" или "нормальный атом водорода". Обычный атомарный водород характеризуется его энергией связи 13,6 эВ.

Гидриды формируются путем реагирования обычного атома водорода с катализатором, имеющим результирующую энтальпию реакции около

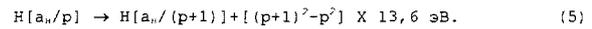
$$m \cdot 27,21 \text{ эВ}, \quad (2)$$

где m - целое.

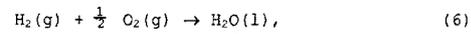
Такой катализ освобождает энергию с ответственным восстановлением до размера атома водорода, $r_n = p a_n$. Например, катализ $H(n=1)$ к $H(n=1/2)$ освобождает 40,8 эВ, а радиус водорода восстанавливается от a_n до $1/2 a_n$. Одна такая каталитическая система включает калий. Вторичная энергия ионизации калия составляет 31,63 эВ и K^+ освобождает 4,34 эВ, когда восстанавливается до K . Затем комбинация реакций K^+ до K^{2+} и K^+ до K имеет чистую энтальпию реакции 27,28 эВ, которая является эквивалентом для $m=1$ в уравнении (2).



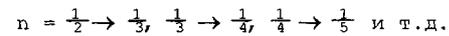
Полная реакция представляет



Энергия, выделенная в процессе катализа, значительно больше, чем энергия, потерянная для катализатора. Освобожденная энергия велика по сравнению с обычными химическими реакциями. Например, когда газы водорода и кислорода подвергаются сгоранию для образования воды



известная энтальпия образования воды составляет $\Delta H_f = -286$ кДж/моль или 1,48 эВ на атом водорода. В противоположность этому каждый ($n=1$) обычный атом водорода, подвергающийся катализу, освобождает 40,8 эВ. Более того, могут возникать дальнейшие каталитические переходы:



Когда катализ начинается, гидриды далее аутокатализируют в процессе, названном диспропорционированием. Этот механизм аналогичен катализу неорганического иона. Однако катализ гидридо должен иметь большую интенсивность реакции, чем для катализа неорганического иона, из-за лучшего согласования энтальпии с m 27,2 эВ.

2.2. Ионы гидрида

Ион гидрида содержит два неразличимых электрона, окружающих протон. Щелочь или щелочно-земельные гидриды сильно реагируют с водой для освобождения водородного газа, который сгорает на воздухе, загораясь от тепла реакции с водой. В типовом случае металлические гидриды распадаются при нагревании с температурой значительно ниже точки плавления исходного материала.

II. Краткое содержание изобретения

Созданы новые соединения, содержащие (а) по меньшей мере, нейтральную, положительную или отрицательную разновидность водорода (далее "разновидность водорода с увеличенной энергией связи"), имеющую энергию связи, (i) большую, чем энергия связи соответствующей обычной разновидности водорода или (ii) большую, чем энергия связи любой разновидности водорода, для которой соответствующая обычная разновидность водорода нестабильна или не наблюдается, поскольку энергия связи обычной разновидности водорода меньше тепловых энергий или отрицательна; и (б) по меньшей мере, один другой элемент. Соединения согласно изобретению ниже рассматриваются как "соединения водорода с увеличенной энергией связи".

"Другой элемент" в этом контексте означает некоторый элемент, отличный от разновидности водорода с увеличенной энергией связи. Таким образом, другим элементом может быть разновидность обычного водорода или любой элемент, отличный от водорода. В одной группе соединений другой элемент и разновидность водорода с увеличенной энергией связи ней-

тральны. В другой группе соединений другой элемент и разновидность водорода с увеличенной энергией связи заряжены. Другой элемент обеспечивает балансирующий заряд для формирования нейтрального соединения. Первая группа соединений характеризуется молекулярным и координатным связыванием; последняя группа характеризуется ионным связыванием.

Разновидность водорода с увеличенной энергией связи образуется путем реакции одного или нескольких атомов гидрино с одним или более электроном, атомом гидрино, соединением, содержащим, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, и, по меньшей мере, другой атом, молекулу или ион, отличный от разновидности водорода с увеличенной энергией связи.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения соединение содержит одну или более разновидностей водорода с увеличенной энергией связи, выбранные из группы, содержащей H_n , H_n^- и H_n^+ , где n -целое от одного до трех.

В соответствии с предпочтительным вариантом создано соединение, содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, выбранную из группы, содержащей (а) ион гидрида, имеющий энергию связи, большую, чем примерно 0,8 эВ ("ион гидрида с увеличенной энергией связи" или "ион гидрино гидрида"); (б) атом водорода, имеющий энергию связи, большую примерно 13,6 эВ ("атом водорода с увеличенной энергией связи" или "гидрино"); (с) молекулу водорода, имеющую первую энергию связи, большую примерно 15,5 эВ ("молекула водорода с увеличенной энергией связи" или "дигидрино"); и (д) молекулярный ион водорода, имеющий энергию связи, большую примерно 16,4 эВ ("молекулярный ион водорода с увеличенной энергией связи" или "молекулярный ион дигидрино").

Соединения согласно изобретению обладают одним или более уникальными свойствами, которые отличают их от того же соединения, содержащего обычный водород, если существует такое соединение обычного водорода. Уникальные свойства включают, например, (а) уникальную стехиометрию; (б) уникальную химическую структуру; (с) одно или более необычных химических свойств, таких как проводимость, точка плавления, точка кипения, плотность и коэффициент преломления; (д) уникальную реактивность к другим элементам и соединениям; (е) стабильность при комнатной температуре и выше; и (ф) стабильность в воздухе и/или воде. Методы различения соединений, содержащих водород с увеличенной энергией связи, от соединений обычного водорода включают: 1) элементный анализ, 2) растворимость, 3) реакционную способность, 4) точку плавления, 5) точку кипения, 6) давление пара как функция температуры, 7) коэффициент прелом-

ления, 8) рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (XPS), 9) газовую хроматографию, 10) рентгеновскую дифракцию (XRD), 11) калориметрию, 12) инфракрасную спектроскопию (IR), 13) рамановскую спектроскопию, 14) мессбауэровскую спектроскопию, 15) эмиссионную и абсорбционную спектроскопию в крайнем ультрафиолете (EUV), 16) эмиссионную и абсорбционную спектроскопию в ультрафиолете (UV), 17) визуальную эмиссионную и абсорбционную спектроскопию, 18) спектроскопию ядерного магнитного резонанса, 19) масс-спектроскопию газовой фазы нагретого образца (масс-спектроскопия квадруполь твердого образца и магнитного сектора), 20) масс-спектроскопию по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS), 21) масс-спектроскопию по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS), 22) термогравиметрический анализ (TGA), 23) дифференциальный термический анализ (DTA) и 24) дифференциальную сканирующую калориметрию (DSC).

В соответствии с изобретением получен ион гидрида (H^-), имеющий энергию связи более 0,8 эВ. Получены ионы гидрида, имеющие энергии связи около 3, 7, 11, 17, 23, 29, 36, 43, 49, 55, 61, 66, 69, 71 и 72 эВ. Также получены композиции, содержащие новый ион гидрида.

Энергия связи нового иона гидрида дается следующей формулой:

$$\text{Энергия связи} = \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_0 a_0^2 \left[\frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi\mu_0 e^2 \hbar^2}{m_e a_0^2} \left(1 + \frac{2^2}{\left[\frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} \right) \quad (7)$$

где p -целое, большее единицы, $s=1/2$, π - пи, \hbar - постоянная Планка, деленная на 2π , μ_0 - проницаемость вакуума, m_e - масса электрона, μ_e - приведенная масса электрона, a_0 - радиус Бора и e - элементарный заряд.

Ион гидрида согласно изобретению образован путем реакции электрона с гидрино, то есть атома водорода, имеющего энергию связи около $13,6 \text{ эВ}/n^2$, где $n=1/p$ и p -целое, большее чем 1.

1. Полученный ион гидрида рассматривается как ион гидрино гидрида, ниже обозначенный как $H^-(n=1/p)$ или $H^-(1/p)$:
 $n[a_n/p] + e^- \rightarrow H^-(n=1/p) \quad (8) \text{ а}$

$n[a_n/p] + e^- \rightarrow H^-(1/p) \quad (8) \text{ б}$

Ион гидрино гидрида отличается от обычного иона гидрида, содержащего обычные ядра водорода и два электрона, имеющие энергию связи 0,8 эВ. Последний ниже рассматривается как "обычный ион гидрида" или "нормальный ион гидрида". Ион гидрино гидрида содержит ядро водорода и два неразличимых электрона при энергии связи согласно уравнению (7).

Энергии связи иона гидрино гидрида $H^-(n=1/p)$ как функция p , где p - целое, указаны в табл. 1.

Таблица 1. Представительная энергия связи иона гидрино гидрида $H(n=1/p)$ как функция p , уравнение (7)

Ион гидрида	$r^1 (a_0)^a$	Энергия связи ^b (эВ)	Длина волны (нм)
$H(n=1/2)$	0,9330	3,047	407
$H(n=1/3)$	0,6220	6,610	188
$H(n=1/4)$	0,4665	11,23	110
$H(n=1/5)$	0,3732	16,70	74,2
$H(n=1/6)$	0,3110	22,81	54,4
$H(n=1/7)$	0,2666	29,34	42,3
$H(n=1/8)$	0,2333	36,08	34,4
$H(n=1/9)$	0,2073	42,83	28,9
$H(n=1/10)$	0,1866	49,37	25,1
$H(n=1/11)$	0,1696	55,49	22,3
$H(n=1/12)$	0,1555	60,97	20,3
$H(n=1/13)$	0,1435	65,62	18,9
$H(n=1/14)$	0,1333	69,21	17,9
$H(n=1/15)$	0,1244	71,53	17,3
$H(n=1/16)$	0,1166	72,38	17,1

^a Уравнение (21), ниже; ^b уравнение (22), ниже

Получены новые соединения, содержащие один или более ионов гидрино гидрида и один или более других элементов. Такое соединение рассматривается как соединение гидрино гидрида.

Обычные разновидности водорода характеризуются следующими энергиями связи: (a) ион гидрида, 0,754 эВ ("обычный ион гидрида"); (b) атом водорода ("обычный атом водорода"), 13,6 эВ; (c) двухатомная молекула водорода, 15,46 эВ ("обычная молекула водорода"); (d) водородный молекулярный ион, 16,4 эВ ("обычный водородный молекулярный ион") и (e) H_3^+ , 22,6 эВ ("обычный трехводородный молекулярный ион"). Здесь, со ссылкой на формы водорода, "нормальный" и "обычный" являются синонимами.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения получено соединение, содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, выбранную из группы, состоящей из (a) атома водорода, имеющего энергию связи около $13,6 \text{ эВ}/(1/p)^2$, где p -целое, предпочтительно целое от 2 до 200; (b) иона гидрида (H), имеющего энергию связи около

$$\frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi \mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^3} \left(1 + \frac{2^2}{\left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} \right)$$

где p - целое, предпочтительно целое от 2 до 200, $s = 1/2$, π - пи, \hbar - постоянная Планка, деленная на 2π , μ_e - проницаемость вакуума, m_e - масса электрона, μ_e - приведенная масса электрона, a_0 - радиус Бора и e - элементарный заряд; (c) $H_4^+(1/p)$; (d) молекулярного иона тригидрино, $H_3^+(1/p)$, имеющего энергию связи около $22,6/(1/p)^2$ эВ, где p -целое, предпочтительно целое от 2 до 200; (e) дигидрино, имеющего энергию связи около $15,5/(1/p)^2$ эВ, где p -целое, предпочтительно целое от 2 до 200; (f) молекулярного иона дигидрино с энергией связи около $16,4/(1/p)^2$ эВ, где p - целое, предпочтительно целое от 2 до 200. "Около" в этом кон-

тексте означает +10% от вычисленного значения энергии связи.

Соединения согласно изобретению имеют предпочтительно чистоту более чем 50 атомных процентов. Более предпочтительно соединения имеют чистоту более 90 атомных процентов. Наиболее предпочтительно соединения имеют чистоту более 98 атомных процентов.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения, при котором соединение содержит отрицательно заряженную разновидность водорода с увеличенной энергией связи, соединение далее содержит один или более катионов, таких как протон или H_3^+ .

Соединения согласно изобретению могут далее содержать один или более обычных атомов водорода и/или обычных молекул водорода в дополнение к разновидности водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MH_n , MH_2 или M_2H_2 , где M - щелочной катион и H - ион гидрида с увеличенной энергией связи или атом водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MH_n , где $n = 1$ или 2, M - щелочно-земельный катион и H - ион гидрида с увеличенной энергией связи или атом водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MHX , где M - щелочной катион, X - один нейтральный атом, такой как атом галогена, молекула или одиночный отрицательно заряженный анион, такой как анион галогена, и H - ион гидрида с увеличенной энергией связи или атом водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MHX , где M - щелочно-земельный катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион и H - ион гидрида с увеличенной энергией связи или атом водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MHX , где M - щелочно-земельный катион, X - двойной отрицательно заряженный анион и H - атом водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу M_2HX , где M - щелочной катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион и H - ион гидрида с увеличенной энергией связи или атом водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MH_n , где $n =$ целое от 1 до 5, M - щелочной катион, а водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу M_2H_n , где $n =$ целое от 1 до 4, M - щелочно-земельный катион, а водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу M_2XH_n , где $n =$ целое от 1 до 3, M - щелочно-земельный

Соединение может иметь формулу Si_2H_n , где n - целое от 1 до 8 и водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу SiH_n , где n - целое от 1 до 8 и водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу SiO_2H_n , где n - целое от 1 до 6 и водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MSiO_2H_n , где n - целое от 1 до 6, M - щелочь или щелочно-земельный катион и водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу MSi_2H_n , где n - целое от 1 до 14, M - щелочь или щелочно-земельный катион и водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

Соединение может иметь формулу M_2SiH_n , где n - целое от 1 до 8, M - щелочь или щелочно-земельный катион и водородное содержание H_n соединения имеет, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи.

В MNX , M_2NX , M_2XH_n , $\text{M}_2\text{X}_2\text{H}_n$, $\text{M}_2\text{X}_3\text{H}$, $\text{M}_2\text{XX}'\text{H}$, $\text{MM}'\text{XH}_n$, $\text{MM}'\text{XX}'\text{H}$, $\text{MXX}'\text{H}_n$, $\text{MXAl-X}'\text{H}_n$ одиночный отрицательно заряженный анион может быть ионом галогена, ионом гидроксидной группы, ионом карбоната водорода или ионом нитрата.

В MNX , M_2XH_n , $\text{M}_2\text{XX}'\text{H}$, $\text{MM}'\text{XH}_n$, $\text{MXX}'\text{H}_n$, $\text{MXAlX}'\text{H}_n$ двойным отрицательно заряженным анионом может быть ион карбоната, оксид или ион сульфата.

В $\text{MXSiX}'\text{H}_n$, MSiH_n , Si_nH_{4n} , Si_nH_{3n} , $\text{Si}_n\text{H}_{3n}\text{O}_m$, $\text{Si}_x\text{H}_{4x-2y}\text{O}_y$, $\text{Si}_x\text{H}_{4x}\text{O}_e$, $\text{Si}_n\text{H}_{4n}\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}\text{O}_e$, $\text{Si}_n\text{H}_{4n-2}\text{O}$, $\text{MSi}_{4n}\text{H}_{10n}\text{O}_n$, $\text{MSi}_{4n}\text{H}_{10n}\text{O}_{n+1}$, $\text{MqSi}_n\text{H}_m\text{O}_p$, MqSi_nH_m , $\text{Si}_n\text{H}_m\text{O}_p$, Si_nH_m , MSiH_n , Si_2H_n , SiH_n , SiO_2H_n , MSiO_2H_n , MSi_2H_n , M_2SiH_n наблюдаемые характеристики, такие как стехиометрия, термическая стабильность и/или реакционная способность, такая как реакционная способность с кислородом, отличны от характеристик соответствующего исходного соединения, где водородное содержание представляет только исходный водород H . Уникальные наблюдаемые характеристики зависят от увеличенной энергии связи разновидности водорода.

Применения соединений включают использование в батареях, топливных ячейках, режущих материалах, легких высокопрочных структурных материалах и синтетических во-

локнах, катодах для термоэлектронных генераторов, фотолуминесцентных соединениях, коррозионно-стойких покрытиях, термостойких покрытиях, фосфорах для освещения, оптических покрытиях, оптических фильтрах, в среде лазера крайнего ультрафиолета, оптоволоконных кабелях, магнитах и магнитной среде для накопителей компьютеров, а также в качестве средства травления, средства маскирования, в легирующих примесях при производстве полупроводников, топливе, взрывчатых веществах и ракетном топливе. Соединения водорода с увеличенной энергией связи полезны в химических синтетических методах обработки и методах очистки. Ион водорода с увеличенной энергией связи применяется как отрицательный ион электролита электролитической ячейки высокого напряжения. Избирательность разновидности водорода с увеличенной энергией связи в формировании связей со специфическими изотопами обеспечивает средство для очистки желательных изотопов элементов.

В соответствии с другим аспектом изобретения дигидрины производятся при реагировании протонов с ионами гидрино гидрида или путем термического разложения ионов гидрино гидрида либо путем термического или химического разложения соединений водорода с увеличенной энергией связи.

Создан способ приготовления соединения, содержащего, по меньшей мере, один ион гидрида с увеличенной энергией связи. Такие соединения ниже рассматриваются как "соединения гидрино гидрида". Способ заключается в реагировании атомарного водорода с катализатором, имеющим чистую энтальпию реакции около $m/2$ 27 эВ, где m -целое, большее 1, предпочтительно целое менее 400, для получения атомарного водорода с увеличенной энергией связи, имеющего энергию связи около 13,6 эВ/ $(1/p)^2$, где p -целое, предпочтительно целое от 2 до 200. Атомарный водород с увеличенной энергией связи реагирует с электроном для получения иона гидрида с увеличенной энергией связи. Ион гидрида с увеличенной энергией связи реагирует с одним или более катионами для получения соединения, содержащего, по меньшей мере, один ион гидрида с увеличенной энергией связи.

Изобретение также направлено на создание реактора для получения соединений водорода с увеличенной энергией связи, таких как соединения гидрино гидрида. Такой реактор ниже рассматривается как "реактор гидрино гидрида". Реактор гидрино гидрида содержит ячейку для создания гидринов и источник электронов. Реактор производит ионы гидрида, имеющие энергию связи согласно уравнению (7). Ячейка для создания гидринов может иметь форму, например, электролитической ячейки, газовой ячейки, газоразрядной ячейки или ячейки с плазменной горелкой. Каждая такая ячейка

содержит: источник атомарного водорода; по меньшей мере, один твердый, расплавленный, жидкий или газообразный катализатор для создания гидринов; и сосуд для реагирования водорода и катализатора при производстве гидринов. Как он использован здесь и как предполагается предметом изобретения, термин "водород", если не указано иное, включает не только легкий водород (^1H), но также дейтерий и тритий. Электроны от источника электронов контактируют с гидридами и реагируют для образования ионов гидрино гидрида.

Реакторы, описанные здесь как "реакторы гидрино гидрида", способны производить не только ионы гидрино гидрида и соединения, но также другие соединения водорода с увеличенной энергией связи согласно изобретения. Следовательно, определение "реакторы гидрино гидрида" не следует понимать как ограничивающее природу полученного соединения водорода с увеличенной энергией связи.

В электролитической ячейке гидрины восстанавливаются (т.е. достигают электрона) для формирования ионов гидрино гидрида путем контактирования с любым из следующих элементов: 1) катодом, 2) восстановителем ячейки, 3) любой компонентой реактора или 4) восстановителем, посторонним в отношении работы ячейки (т.е. потребительским восстановителем, добавленным к ячейке от внешнего источника) (пункты 2-4 ниже совместно рассматриваются как "реактив восстановления гидрино"). В газовой ячейке гидрины восстанавливаются до ионов гидрино гидрида при помощи реактива восстановления гидрино. В газоразрядной ячейке гидрины восстанавливаются до ионов гидрино гидрида путем 1) контактирования с катодом, 2) восстановления при помощи плазменных электронов или 3) контактирования с реактивом восстановления гидрино. В ячейке с плазменной горелкой гидрины восстанавливаются до ионов гидрино гидрида путем 1) восстановления при помощи плазменных электронов или 2) контактирования с реактивом восстановления гидрино. В одном предпочтительном варианте источник электронов, содержащий реактив восстановления ионов гидрино гидрида, эффективен только в присутствии атомов гидрино.

Согласно одному аспекту изобретения новые соединения образуются из ионов гидрино гидрида и катионов. В электролитической ячейке катионом может быть либо подкисленная разновидность материала катода или анода ячейки, катион добавленного восстановителя, либо катион электролита (такой как катализатор, содержащий катион). Катионом электролита может быть катион катализатора. В газовой ячейке катион представляет подкисленную разновидность материала ячейки, катион, содержащий материал диссоциации молекулярного водорода, который производит атомарный водород, катион, содержащий добавленный вос-

становитель, или катион в ячейке (такой как катион катализатора). В разрядной ячейке катионом является либо подкисленная разновидность материала катода или анода, катион добавленного восстановителя, либо катион в ячейке (такой, как катион катализатора). В ячейке с плазменной горелкой катионом является либо подкисленная разновидность материала ячейки, катион добавленного восстановителя либо катион, представленный в ячейке (такой, как катион катализатора).

Создана батарея, содержащая катод и катодное пространство с окислителем, анод и анодное пространство с восстановителем и солевой мостик, завершающий цепь между катодным и анодным пространствами. Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут служить в качестве окислителей полуреакции катода батареи. Окислителем может быть соединение водорода с увеличенной энергией связи. Катион M^{n+} (где n -целое), связанный с ионом гидрино гидрида, так что энергия связи катиона или атома $\text{M}^{(n-1)+}$ меньше, чем энергия связи иона $\text{H}(1/p)$ гидрино гидрида, может служить в качестве окислителя. Альтернативно ион гидрино гидрида может быть выбран для данного катиона, так что ион гидрино гидрида не подкислен катионом. Таким образом окислитель $\text{M}^{n+}\text{H}(1/p)_n$ содержит катион M^{n+} , где n -целое, и ион гидрино гидрида $\text{H}(1/p)$, где p -целое, большее 1, то есть выбран так, что его энергия связи больше, чем эта энергия для $\text{M}^{(n-1)+}$. Путем выбора стабильного соединения катион-анион гидрино гидрида создан окислитель батареи, где потенциал восстановления определяется энергиями связи катиона и аниона окислителя.

Окислителем батареи может быть, например, соединение водорода с увеличенной энергией связи, содержащее молекулярный ион дигидрино, связанный с ионом гидрино гидрида, так что энергия связи восстановленного молекулярного иона дигидрино, молекулы $\text{H}_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]$ дигидрино, меньше, чем энергия связи иона $\text{H}(1/p')$ гидрино гидрида. Одним из таких окислителей является соединение $\text{H}_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]^+\text{H}(1/p')$, где p молекулярного иона дигидрино равно 2 и p' иона гидрино гидрида равно 13, 14, 15, 16, 17, 18 или 19. Альтернативно в случае $\text{He}^{2+}\{\text{H}(1/p)\}_2$ или $\text{Fe}^{4+}\{\text{H}(1/p)\}_4$ значение p иона гидрино гидрида может быть от 11 до 20, поскольку энергия связи He^+ и Fe^{3+} составляет 54,4 эВ и 54,8 эВ соответственно. Таким образом, в случае $\text{He}^{2+}\{\text{H}(1/p)\}_2$ ион гидрида выбран с большей энергией связи, чем He^+ (54,4 эВ). В случае $\text{Fe}^{4+}\{\text{H}(1/p)\}_4$ ион гидрида выбран с большей энергией связи, чем Fe^{3+} (54,8 эВ).

В одном предпочтительном варианте батареи ионы гидрино гидрида образуют цепь при работе батареи путем миграции от катодного пространства к анодному пространству через солевой мостик. Солевой мостик может содер-

жать мембрану, проводящую анионы, и/или проводник анионов. Солевой мостик может быть сформирован из цеолита, бориды лантанида (такого как $MВ_6$, где M - лантанид) или щелочно-земельного бориды (такого как $MВ_6$, где m - щелочно-земельный элемент), которые выбраны как проводник анионов на основании малого размера аниона гидрино гидрида.

Батарея по выбору сделана перезаряжаемой. В соответствии с предпочтительным вариантом перезаряжаемой батареи катодное пространство содержит восстановленный окислитель, а анодное пространство - окисленный восстановитель. Батарея далее содержит ион, такой как ион гидрино гидрида, который мигрирует для завершения цепи. Для обеспечения перезарядки батареи окислитель, содержащий соединения водорода с увеличенной энергией связи, должен быть способен образовываться путем приложения требуемого напряжения к батарее для получения желаемого окислителя. Представительное требуемое напряжение составляет примерно от одного вольта до 100 В. Окислитель $M^{n+}H(1/p)_n$ содержит требуемый катион, сформированный при желательном напряжении, выбранном так, что n -ая энергия ионизации IP_n для формирования катиона M^{n+} из $M^{(n-1)+}$, где n -целое, меньше, чем энергия связи иона $H(1/p)$ гидрино гидрида, где p -целое, большее 1.

Восстановленным окислителем может быть, например, металл железа, а окисленным восстановителем, имеющим источник ионов гидрино гидрида, может быть, например, гидрино гидрид калия ($K^+H(1/p)$). Приложение требуемого напряжения подкисляет восстановленный окислитель (Fe) до желательного состояния окисления (Fe^{4+}) для образования окислителя $\{Fe^{4+}(H(1/p))_4\}$, где p иона гидрино гидрида - целое от 11 до 20. Приложение требуемого напряжения также восстанавливает окисленный восстановитель (K^+) до желаемого состояния (K) окисления для формирования восстановителя (металл калия). Ионы гидрино гидрида завершают цепь путем миграции от анодного пространства к катодному пространству через солевой мостик.

В предпочтительном варианте батареи катодное пространство функционирует как катод.

Соединения водорода с увеличенной энергией связи, обеспечивающие ион гидрино гидрида, могут быть использованы для синтеза желательных композиций вещества путем электролиза. Ион гидрино гидрида может служить в качестве отрицательного иона электролита электролитической ячейки высокого напряжения. Желательные соединения, такие как силициды фазы Зинтла ($Zintl$) и силаны, могут быть синтезированы с использованием электролиза без разложения аниона, электролита или электролитического раствора. Энергия связи иона гидрино гидрида больше, чем для любых обычных разновидностей, сформированных при ра-

боте ячейки. Ячейка работает при требуемом напряжении, которое формирует требуемый продукт без разложения иона гидрино гидрида. В случае, когда требуемым продуктом является катион M^{n+} (где n -целое), ион гидрино гидрида $H(1/p)$ выбран так, что его энергия связи превышает энергию связи $M^{(n-1)+}$. Требуемые катионы, сформированные при требуемом напряжении, могут быть выбраны так, что n -ая энергия ионизации IP_n для формирования катиона M^{n+} из $M^{(n-1)+}$ (где n -целое) меньше энергии связи иона $H(1/p)$ гидрино гидрида. Альтернативно ион гидрино гидрида может быть выбран для желаемого катиона, так что он не окислен катионом. Например, в случае He^{2+} или Fe^{4+} значение p иона гидрино гидрида может быть от 11 до 20, поскольку энергии связи He^+ и Fe^{3+} составляют 54,4 эВ и 54,8 эВ соответственно. Таким образом, в случае желательного соединения $He^{2+}(H(1/p))_2$ ион гидрида выбран для получения большей энергии связи, чем He^+ (54,4 эВ). В случае желательного соединения $Fe^{4+}(H(1/p))_4$ ион гидрида выбран для получения большей энергии связи, чем Fe^{3+} (54,8 эВ). Ион гидрино гидрида выбран таким образом, что электролит не разлагается при работе для получения требуемого продукта.

Топливная ячейка согласно изобретению содержит источник окислителя, катод в катодном пространстве при связи с источником окислителя, анод в анодном пространстве и солевой мостик, образующий цепь между катодным и анодным пространствами. Окислителями могут быть гидрины от источника окислителя. Гидрины вступают в реакцию для образования ионов гидрино гидрида в виде полуреакции катода. Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут обеспечивать гидрины. Гидрины могут быть поданы к катоду от источника окислителя путем термического или химического разложения соединений водорода с увеличенной энергией связи. Альтернативно источником окислителя может быть электролитическая ячейка, газовая ячейка, газоразрядная ячейка или ячейка с плазменной горелкой реактора гидрино гидрида согласно изобретению. Альтернативный окислитель топливной ячейки содержит соединения водорода с увеличенной энергией связи. Например, катион M^{n+} (где n -целое), связанный с ионом гидрино гидрида, так что энергия связи катиона или атома $M^{(n-1)+}$ меньше энергии связи иона $H(1/p)$ гидрино гидрида, может служить в качестве окислителя. Источником окислителя, таким как $M^{n+}H(1/p)_n$, может быть электролитическая ячейка, газовая ячейка, газоразрядная ячейка или ячейка с плазменной горелкой реактора гидрино гидрида согласно изобретению.

В предпочтительном варианте топливной ячейки катодное пространство функционирует как катод.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения создано топливо, содержащее, по меньшей мере, одно соединение водорода с увеличенной энергией связи.

Согласно другому аспекту изобретения энергия освобождается путем термического разложения или химической реакции, по меньшей мере, одного из следующих реагирующих веществ: (1) соединения водорода с увеличенной энергией связи, (2) гидрино, или (3) дигидрино. Разложение или химическая реакция производит, по меньшей мере, одно из следующего: (а) соединение водорода с увеличенной энергией связи при другой стехиометрии, чем реагирующее вещество, (б) соединение водорода с увеличенной энергией связи, имеющее ту же стехиометрию, содержащую одну или более разновидностей с увеличенной энергией связи, которые имеют большую энергию связи, чем соответствующие разновидности реагирующего вещества (веществ), (с) гидрино, (д) дигидрино, имеющий большую энергию связи, чем дигидрино реагирующего вещества, или (е) гидрино, имеющий большую энергию связи, чем гидрино реагирующего вещества. Примеры соединений водорода с увеличенной энергией связи как реагирующих веществ и продуктов включают те, которые даны в разделе "Экспериментальные результаты" и в разделе "Дополнительные соединения с увеличенной энергией связи".

Другой предпочтительный вариант изобретения представляет соединение водорода с увеличенной энергией связи, содержащее ион гидрида с энергией связи около 0,65 эВ.

Другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения является создание способа получения соединения, содержащего ион гидрида, имеющий энергию связи около 0,65 эВ. Способ заключается в подаче атомов водорода с увеличенной энергией связи и в реагировании атомов водорода с увеличенной энергией связи с первым восстановителем, тем самым образуя, по меньшей мере, один стабильный ион гидрида, имеющий энергию связи, большую 0,8 эВ, и, по меньшей мере, один неактивный атомарный водород. Способ далее заключается в сборе неактивного атомарного водорода и реагировании неактивного атомарного водорода со вторым восстановителем, тем самым образуя стабильные ионы гидрида, включающие ион гидрида, имеющий энергию связи около 0,65 эВ. Первый восстановитель может иметь высокую работу выхода или положительную свободную энергию реакции с неактивным водородом. Первый восстановитель может быть металлом, отличным от щелочи или щелочно-земельного металла, таким как вольфрам. Второй восстановитель может содержать плазму либо щелочь или щелочно-земельный металл.

Другим предпочтительным вариантом изобретения является способ взрывного освобождения энергии. Соединение водорода с увеличенной энергией связи, содержащее ион гидрида, имеющий энергию связи около 0,65 эВ, реагирует с протоном для получения молекулярного водорода, имеющего первую энергию связи около 8,928 эВ. Протон может поступать из кислоты или сверхкислоты. Кислота или сверхкислота может содержать, например, HF, HCl, H₂SO₄, HNO₃, продукт реакции HF и SbF₅, продукт реакции HCl и Al₂Cl₆, продукт реакции H₂SO₃F и SbF₅, продукт реакции H₂SO₄ и SO₂ и их комбинации. Реакция протона кислоты или сверхкислоты может быть инициирована быстрым перемешиванием иона гидрида или соединения иона гидрида с кислотой или сверхкислотой. Быстрое перемешивание может быть достигнуто, например, путем детонации обычного взрывчатого вещества, ближайшего к иону гидрида или соединению иона гидрида и к кислоте или сверхкислоте.

Другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения является способ взрывного освобождения энергии, заключающийся в термическом разложении соединения водорода с увеличенной энергией связи, содержащего ион гидрида, имеющий энергию связи около 0,65 эВ. Разложение соединения производит молекулу водорода, имеющую первую энергию связи около 8,928 эВ. Термическое разложение может быть достигнуто, например, путем детонации обычного взрывчатого вещества, ближайшего к соединению иона гидрида. Термическое разложение может быть также достигнуто путем нагревания встряхиванием соединения иона гидрида. Нагревание встряхиванием может быть достигнуто, например, путем соударения метательного заостренного наконечника с соединением иона гидрида при условиях, приводящих к детонации при столкновении.

Другим применением соединений водорода с увеличенной энергией связи является легирующая примесь при изготовлении термоэлектрического катода с другим более высоким напряжением, чем у исходного материала. Например, исходным материалом может быть вольфрам, молибден или их окислы. В предпочтительном варианте легированного термоэлектрического катода легирующей примесью является ион гидрино гидрида. Материалы, такие как металлы, могут быть легированы ионами гидрино гидрида путем ионной имплантации, эпитаксии или вакуумного осаждения для формирования высококачественного термоэлектрического катода. Специфичное значение n иона гидрино гидрида ($H(n=1/p)$, где p -целое) может быть выбрано для обеспечения требуемого свойства, такого как легирование при слежении за напряжением.

Другим применением соединений водорода с увеличенной энергией связи является леги-

рующая примесь или компонента легирующей примеси при изготовлении легированных полупроводников, каждый с измененной запрещенной зоной относительно исходного материала. Например, исходным материалом может быть обычный полупроводник, обычный легируемый полупроводник или обычная легирующая примесь, такая как кремний, германий, галлий, индий, мышьяк, вещества, содержащие трехвалентный фосфор, сурьма, бор, алюминий, элементы группы III, элементы группы IV или элементы группы V. В предпочтительном варианте легированного полупроводника легирующей примесью или компонентой легирующей примеси является ион гидрино гидрида. Материалы, такие как кремний, могут быть легированы ионами гидрино гидрида путем ионной имплантации, эпитаксии или вакуумного осаждения для формирования высококачественного легированного полупроводника. Специфичное значение p иона гидрино гидрида ($H(n=1/p)$, где p -целое) может быть выбрано для обеспечения требуемого свойства, такого как легирование со слежением за запрещенной зоной.

Способ разделения изотопов включает этап реагирования элемента или соединения, имеющего изотопную смесь, содержащую желательный элемент, с разновидностью водорода с увеличенной энергией связи в недостаточном количестве. Энергия связи продукта реакции зависит от изотопа требуемого элемента. Таким образом, реакция формирует преобладающим образом новое соединение, содержащее требуемый элемент, который обогащен в желательном изотопе, и, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи. Соединение, содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи и желательный изотопно обогащенный элемент, подвергается очистке. Это является путем получения обогащенного изотопа элемента. Или соединение, содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи и нежелательный изотопно обогащенный элемент, удаляется для получения желательного обогащенного изотопа элемента.

Способ разделения изотопов элемента заключается в реагировании разновидности водорода с увеличенной энергией связи с элементарной изотопной смесью, содержащей молярный избыток желательного изотопа по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи для образования соединения, обогащенного желательным изотопом, и в очистке соединения, обогащенного желательным изотопом.

Способ разделения изотопов элемента, присутствующего в нескольких соединениях, заключается в реагировании разновидности водорода с увеличенной энергией связи с соединениями, содержащими изотопную смесь, кото-

рая имеет молярное превышение желательного изотопа по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи, для образования соединения, обогащенного желательным изотопом, и в очистке соединения, обогащенного желательным изотопом.

Способ разделения изотопов элемента заключается в реагировании разновидности водорода с увеличенной энергией связи с элементарной изотопной смесью, содержащей молярное превышение нежелательного изотопа по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи, для образования соединения, обогащенного нежелательным изотопом, и в удалении соединения, обогащенного нежелательным изотопом.

Способ разделения изотопов элемента, представленного в соединениях, заключается в реагировании разновидности водорода с увеличенной энергией связи с соединениями, содержащими изотопную смесь, которая имеет молярное превышение нежелательного изотопа по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи, для образования соединения, обогащенного нежелательным изотопом, и в удалении соединения, обогащенного нежелательным изотопом.

В одном предпочтительном варианте способа разделения изотопов разновидность водорода с увеличенной энергией связи представляет ион гидрино гидрида.

Другие цели, особенности и характеристики настоящего изобретения, а также способов работы и функций соответствующих элементов будут более понятны из следующего ниже описания и прилагаемых пунктов формулы со ссылками на сопровождающие чертежи, которые образуют часть этого описания, причем аналогичные отсылочные позиции обозначают соответствующие части на различных фигурах.

III. Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет схематический вид реактора гидрида в соответствии с изобретением.

Фиг. 2 - схематический вид реактора гидрида с электролитической ячейкой в соответствии с изобретением.

Фиг. 3 - схематический вид реактора гидрида с газовой ячейкой в соответствии с изобретением.

Фиг. 4 - схематический вид реактора гидрида с экспериментальной газовой ячейкой в соответствии с изобретением.

Фиг. 5 - схематический вид реактора гидрида с газоразрядной ячейкой в соответствии с изобретением.

Фиг. 6 - схему реактора гидрида с экспериментальной газоразрядной ячейкой в соответствии с изобретением.

Фиг. 7 - схематический вид реактора гидрида с ячейкой с плазменной горелкой в соответствии с изобретением.

Фиг. 8 - схематический вид реактора гидрида с другой ячейкой с плазменной горелкой в соответствии с изобретением.

Фиг. 9 - схематический вид топливной ячейки в соответствии с изобретением.

Фиг. 9А - схематический вид батареи в соответствии с изобретением.

Фиг. 10 показывает область энергии связи от 0 до 1200 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) контрольного стекловидного углеродного стержня.

Фиг. 11 - обзорный спектр катода из стекловидного углеродного стержня после электролиза электролита 0,57 М K_2CO_3 (образец #1) с идентифицированными первичными элементами.

Фиг. 12 - низкий диапазон энергии связи (0-285 эВ) катода из стекловидного углеродного стержня после электролиза электролита 0,57 М K_2CO_3 (образец #1).

Фиг. 13 - область энергии связи от 55 до 70 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) катода из стекловидного углеродного стержня после электролиза электролита 0,57 М K_2CO_3 (образец #1).

Фиг. 14 - область энергии связи от 0 до 70 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения для катода из стекловидного углеродного стержня после электролиза электролита 0,57 М K_2CO_3 (образец #2).

Фиг. 15 - область энергии связи от 0 до 70 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения для катода из стекловидного углеродного стержня после электролиза электролита 0,57 М K_2CO_3 и хранения в течение трех месяцев (образец #1).

Фиг. 16 - обзорный спектр кристаллов, приготовленных путем фильтрации электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (образец #4) с идентифицированными первичными элементами.

Фиг. 17 - область энергии связи от 0 до 75 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения для кристаллов, приготовленных путем фильтрации электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (образец #4).

Фиг. 18 - обзорный спектр кристаллов, приготовленных путем подкисления электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи, и концентрации подкисленного раствора до образования кристаллов при комнатной температуре (образец #5) с идентифицированными первичными элементами.

Фиг. 19 - область энергии связи от 0 до 75 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения для кристаллов, приготовленных путем подкисления электролита от электролитической ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи, и концентрации подкисленного раствора до формирования кристаллов при комнатной температуре (образец #5).

Фиг. 20 - обзорный спектр кристаллов, приготовленных путем концентрации электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Thermacore, Inc., только до образования осадения (образец #6) с идентифицированными первичными элементами.

Фиг. 21 - область энергии связи от 0 до 75 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения для кристаллов, приготовленных путем концентрации электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Thermacore, Inc., только до образования осадения (образец #6) с идентифицированными первичными элементами.

Фиг. 22 - суперпозицию областей энергии связи от 0 до 75 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения для образца #4, образца #5, образца #6 и образца #7.

Фиг. 23 - сборный рентгеновский фотоэлектронный спектр (XPS) высокого разрешения (область энергии связи от 0 до 75 эВ) в порядке от низа до верха образца #8, образца #9 и образца #9А.

Фиг. 24 - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов из электролита реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 , которая имела 1 М $LiNO_3$ и подкислена с HNO_3 (образец #3 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца 200°C.

Фиг. 25А - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов, отфильтрованных из электролита реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #4 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца 185°C.

Фиг. 25В - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов, отфильтрованных из электролита реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #4 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца 225°C.

Фиг. 25С - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от кристаллов, отфильтрованных из электролита реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #4 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца 234°C с распределениями основной компоненты гидрино гидрида силана и соединений силксана и пиков фрагмента силана.

Фиг. 25D - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от кристаллов, отфильтрованных из электролита

реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #4 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца $249^\circ C$ с распределениями основной компоненты гидрино гидрида силана и соединений силоксана и пиков фрагмента силана.

Фиг. 26А - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от желто-белых кристаллов, которые образуются на внешнем крае кристаллизационной чашки от подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Thermacore, Inc., которая производит $1,6 \cdot 10^9$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (образец #5 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца $220^\circ C$.

Фиг. 26В - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от желто-белых кристаллов, которые формируются на внешнем крае кристаллизационной чашки от подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Thermacore, Inc., которая производит $1,6 \cdot 10^9$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (образец #5 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца $275^\circ C$.

Фиг. 26С - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от желто-белых кристаллов, которые образуются на внешнем крае кристаллизационной чашки от подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Thermacore, Inc., которая производит $1,6 \cdot 10^9$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (образец #6 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца $212^\circ C$.

Фиг. 26D - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от желто-белых кристаллов, которые образуются на внешнем крае кристаллизационной чашки от подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Thermacore, Inc., которая производит $1,6 \cdot 10^9$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (образец #6 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца $147^\circ C$ с распределениями основной компоненты соединений гидрино гидрида силана и пиков фрагмента силана.

Фиг. 27 - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов криогенной накачки, изолированных от чашки $40^\circ C$ реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #1 газовой ячейки) при динамическом нагревании образца от 90 до $120^\circ C$, тогда как сканирование получается в диапазоне масс $m/e=75-100$.

Фиг. 28А - масс-спектр ($m/e=0-110$) образца, показанного на фиг. 27, с последовательным повторным сканированием, когда общее время каждого сканирования составляет 75 с.

Фиг. 28В - масс-спектр ($m/e=0-110$) образца, показанного на фиг. 27, сканируемого на 4 мин позже при температуре образца $200^\circ C$.

Фиг. 29 - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов криогенной накачки, изолированных от чашки $40^\circ C$ реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #2 газовой ячейки) при температуре образца $225^\circ C$.

Фиг. 30А - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от кристаллов, приготовленных из темно-окрашенной полосы на вершине реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #3А газовой ячейки) при температуре нагревателя образца $253^\circ C$ с распределениями основной компоненты соединений гидрино гидрида силана и пиков фрагмента силана.

Фиг. 30В - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от кристаллов, приготовленных из темно-окрашенной полосы на вершине реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #3В газовой ячейки) при температуре нагревателя образца $216^\circ C$ с распределениями основной компоненты гидрино гидрида силана и соединений силоксана и пиками фрагмента силана.

Фиг. 31 - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от чистых кристаллов иода, полученных сразу после спектра, показанного на фиг. 30А и В.

Фиг. 32 - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров кристаллов от корпуса реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #4 газовой ячейки) при температуре нагревателя образца $226^\circ C$.

Фиг. 33 - область энергии связи от 0 до 75 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения для перекристаллизованных кристаллов, приготовленных из реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #4 газовой ячейки), соответствующая масс-спектру, показанному на фиг. 32.

Фиг. 34А - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов криогенной накачки, изолированных от чашки $40^\circ C$ реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор RbI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #5 газовой ячейки) при температуре образца $205^\circ C$.

Фиг. 34В - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от кристаллов криогенной накачки, изолированных от чашки $40^\circ C$ реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор RbI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #5 газовой ячейки) при температуре образца $201^\circ C$ с распределениями основ-

ной компоненты гидрино гидрида силана и соединений силоксана и фрагментов силана.

Фиг. 34С - масс-спектр ($m/e=0-200$) паров от кристаллов криогенной накачки, изолированных от чашки 40°C реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор RbI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #5 газовой ячейки) при температуре образца 235°C с распределениями основной компоненты гидрино гидрида силана и соединений силоксана и фрагментов силана.

Фиг. 35 - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов реактора гидрино гидрида с газоразрядной ячейкой, содержащего катализатор KI и Ni электроды, при температуре нагревателя образца 225°C .

Фиг. 36 - масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов реактора гидрино гидрида с ячейкой с плазменной горелкой -при температуре нагревателя образца 250°C с распределениями основной компоненты соединений гидрино гидрида алюминия и фрагментарных пиков.

Фиг. 37 - масс-спектры как функция времени водорода ($m/e=2$ и $m/e=1$), воды ($m/e=18$, $m/e=2$ и $m/e=1$), двуокиси углерода ($m/e=44$ и $m/e=12$), фрагмента углеводорода CH^+_3 ($m/e=15$) и углерода ($m/e=12$), полученные после регистрации масс-спектров кристаллов от реакторов гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой.

Фиг. 38 - масс-спектр ($m/e=0-50$) газов от Ni трубчатого катода электролитической ячейки K_2CO_3 в реальном масштабе времени с масс-спектрометром.

Фиг. 39 - масс-спектр ($m/e=0-50$) образца MIT, содержащего нерекombинируемый газ от электролитической ячейки K_2CO_3 .

Фиг. 40 - выходная мощность в зависимости от времени в процессе катализа водорода и отклик на гелий в ячейке Калвета, содержащей нагретую платиновую нить и порошок KNO_3 в кварцевой лодочке, нагреваемой нитью.

Фиг. 41А - масс-спектр ($m/e=0-50$) газов из ячейки Калвета Университета Пенсильвании после катализа водорода, который собирается в откачанной колбе из нержавеющей стали.

Фиг. 41В - масс-спектр ($m/e=0-50$) газов из ячейки Калвета Университета Пенсильвании после катализа водорода, который собирается в колбе из нержавеющей стали при низком давлении образца.

Фиг. 42 - масс-спектр ($m/e=0-200$) газов из ячейки Калвета Университета Пенсильвании после катализа водорода, который собирается в откачанной колбе из нержавеющей стали.

Фиг. 43 - результаты измерения энтальпии реакции разложения соединений гидрино гидрида при использовании калориметра с адиябатной оболочкой при свежих никелевых проволоках и катодах из электролитической ячейки Na_2CO_3 и электролитической ячейки K_2CO_3 ,

которые производят $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи.

Фиг. 44 - результаты газового хроматографического анализа (колонна 60 м) газов, освобожденных из образца, собранного из коллектора плазменной горелки, когда образец нагревается до 400°C .

Фиг. 45 - результаты газового хроматографического анализа (колонна 60 м) водорода высокой чистоты.

Фиг. 46 - результаты газового хроматографического анализа (колонна 60 м) газов от термического разложения катода из никелевой проволоки электролитической ячейки K_2CO_3 , которая нагревается в вакуумном сосуде.

Фиг. 47 - результаты газового хроматографического анализа (колонна 60 м) газов разряда водорода с катализатором (KI), когда реакция газов протекает через рекомбинатор 100% CuO и подвергается выборке газовым хроматографом в реальном масштабе времени.

Фиг. 48 - рентгеновские дифракционные данные (XRD) до того, как водород проходит над ионным водородным каталитическим материалом с перекрывающим разрядом: 40% по весу азотно-кислый калий (KNO_3) на пленке Grafoil с 5% по весу 1%-ой Pt на углероде в виде графита.

Фиг. 49 - рентгеновские дифракционные данные (XDR) после прохождения водорода над ионным водородным каталитическим материалом с перекрывающим разрядом: 40% по весу азотно-кислый калий (KNO_3) на пленке Grafoil с 5% по весу 1%-ой Pt на углероде в виде графита.

Фиг. 50 - рентгеновский дифракционный образец (XDR) кристаллов от хранимого никелевого катода реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #1А).

Фиг. 51 - рентгеновский дифракционный образец (XDR) кристаллов, приготовленный путем концентрации электролита от электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Termacore, Inc., только до образования осаждения (образец #2).

Фиг. 52 показывает схему устройства, содержащего источник света с разрядной ячейкой, спектрометр крайнего ультрафиолета (EUV) для безоконной EUV спектроскопии и масс-спектрометр, используемый для наблюдения гидрино, иона гидрино гидрида, соединения гидрино гибрида и образований и переходов молекулярных ионов дигидрино.

Фиг. 53 - EUV спектр (20-75 нм), зарегистрированный для нормального водорода и катализа водорода с катализатором KNO_3 , испаренным из резервуара катализатора путем нагревания.

Фиг. 54 - EUV спектр (90-93 нм), зарегистрированный при катализе водорода с катализатором KI, испаренным от никелевого пеннистого

металлического катода путем плазменного разряда.

Фиг. 55 - EUV спектр (89-93 нм), зарегистрированный при катализе водорода с пятинаправленной ячейкой поперечного разряда из нержавеющей стали, которая служит в качестве анода, полым катодом из нержавеющей стали и катализатором KI, испаренным непосредственно в плазму полого катода от резервуара катализатора путем нагревания, действующего на четыре контрольных (отсутствие катализатора) трассы.

Фиг. 56 - EUV спектр (90-92,2 нм), зарегистрированный при катализе водорода с катализатором KI, испаренным от полого медного катода путем плазменного разряда.

Фиг. 57 - EUV спектр (20-120 нм), зарегистрированный для нормального водорода, возбужденного разрядной ячейкой, которая содержит пятинаправленную ячейку поперечного разряда из нержавеющей стали, служащую в качестве анода, с полым катодом из нержавеющей стали.

Фиг. 58 - EUV спектр (20-120 нм), зарегистрированный для соединений гидрино гидрида, синтезированных с катализатором KI, испаренным из резервуара катализатора путем нагревания, когда переходы возбуждены плазменным разрядом в разрядной ячейке, которая выполнена в виде пятинаправленной ячейки поперечного разряда из нержавеющей стали, служащей в качестве анода, и полого катода из нержавеющей стали.

Фиг. 59 - EUV спектр (120-124,5 нм), зарегистрированный при катализе водорода для формирования гидрино, который реагирует с протонами разрядной ячейки, где катализатор KI испарен от стенок ячейки путем плазменного разряда.

Фиг. 60 - пакетированные спектры TOF-SIMS $m/e=94-99$ в порядке от низа до верха образца #8 и образца #10.

Фиг. 61A - пакетированные спектры TOF-SIMS $m/e=0-50$ в порядке от низа до верха образца #2, образца #4, образца #1, образца #6 и образца #8.

Фиг. 61B - пакетированные спектры TOF-SIMS $m/e=0-50$ в порядке от низа до верха образца #10, образца #11 и образца #12.

Фиг. 62 - пакетированные масс-спектры ($m/e=0-200$) паров от кристаллов, подготовленных из чашки реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W при температуре нагревателя образца 157°C , в порядке от верха до низа при $IP=30$ эВ, $IP=70$ эВ и $IP=150$ эВ.

Фиг. 63 - масс-спектр ($m/e=0-50$) паров от кристаллов, приготовленных путем концентрации 300 см^3 электролита K_2CO_3 из описанной ячейки, которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи, используя ротационный

выпарной аппарат при 50°C только до образования осаждения (XPS образец #7, TOFSIMS образец #8) при температуре нагревателя образца 100°C и $IP=70$ эВ.

Фиг. 64 - обзорный спектр кристаллов, приготовленных путем концентрации электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи с ротационным выпарным аппаратом, и формирования кристаллов при комнатной температуре (XPS образец #7) с идентифицированными первичными элементами.

Фиг. 65 - область энергии связи от 675 эВ до 765 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) кристаллов криогенной накачки, изолированных от чашки 40°C реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (XSP образец #13) с идентифицированными пиками Fe $2p_1$ и Fe $2p_3$.

Фиг. 66 - область энергии связи от 0 до 110 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) кристаллов криогенной накачки, изолированных от чашки реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (XSP образец #4).

Фиг. 67 - область энергии связи от 0 до 80 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XSP) KI (XSP образец #15).

Фиг. 68 - FTIR спектр образца #1, из которого выделен цифровым способом FTIR спектр эталонного карбоната калия.

Фиг. 69 - наложение FTIR спектра образца #1 и FTIR спектра эталонного карбоната калия.

Фиг. 70 - FTIR спектр образца #4.

Фиг. 71 - пакетированный рамановский спектр 1) никелевой проволоки, которая удалена из катода электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Termacore, Inc., промыта дистиллированной водой и просушена, где ячейка производит $1,6 \cdot 10^9$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи, 2) никелевой проволоки, которая удалена из катода контрольной электролитической ячейки Na_2CO_3 , действующей от фирмы BlackLight Power, Inc., промыта дистиллированной водой и просушена, и 3) той же никелевой проволоки (NI 200 0,0197 дюйма, HTN36NOAG1, фирма Al Wire Tech.Inc.), которая была использована в электролитических ячейках образца #2 и образца #3.

Фиг. 72 - рамановский спектр кристаллов, приготовленных путем концентрации электролита от электролитической ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи с ротационным выпарным аппаратом, и образования кристаллов при комнатной температуре (образец #4).

Фиг. 73 - NMR спектр кристаллов, приготовленных путем концентрации электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Termacore, Inc., только до образования осаждения (образец #1).

Фиг. 74 - область энергии связи 0-160 эВ обзорного рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) образца #2 с идентифицированными пиками первичных элементов и дигидрино.

Фиг. 75 - пакетированные TGA результаты 1) эталона, содержащего 99,999% KNO_3 (TGA/DTA образец #1), 2) кристаллов из желто-белых кристаллов, образованных на внешнем крае кристаллизационной чашки из подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Termacore, Inc., которая производит $1,6 \cdot 10^9$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (TGA/DTA образец #2).

Фиг. 76 - пакетированные DTA результаты 1) эталона с 99,999% KNO_3 (TGA/DTA образец #1), 2) кристаллов из желто-белых кристаллов, которые образованы на внешнем крае кристаллизационной чашки из подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , действующей от фирмы Termacore, Inc., которая производит $1,6 \cdot 10^9$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (TGA/DTA образец #2).

IV. Подробное описание изобретения

Образование иона гидрида, имеющее энергию связи, превышающую примерно 0,8 эВ, т.е. ион гидрино гидрида, позволяет производить щелочь или щелочно-земельные гидриды, имеющие повышенную стабильность или медленную реакционную способность в воде. Кроме того, с ионами гидрино гидридов могут быть получены очень стабильные металлические гидриды.

Разновидность водорода с увеличенной энергией связи формирует очень сильные связи с определенными катионами и имеет уникальные свойства со многими применениями, такими как режущие материалы (например, как замену алмаза), структурные материалы и синтетические волокна, такие как новые неорганические полимеры. Из-за малой массы такого иона гидрино гидрида эти материалы легче имеющихся материалов, содержащих другие анионы.

Разновидность водорода с увеличенной энергией связи имеет множество дополнительных применений, таких как катоды для термоэлектрических генераторов; образования фотолюминисцентных соединений (например, силициды фазы Зинтла и силаны, содержащие разновидность водорода с увеличенной энергией связи); коррозионно-стойкие покрытия; тепло-стойкие покрытия; фосфоры для освещения; оптические покрытия; оптические фильтры (например, вследствие уникальной эмиссии конти-

нуума и зон поглощения разновидности водорода с увеличенной энергией связи); среда лазера в крайнем ультрафиолете (например, как соединение с высоко положительно заряженным катионом); оптоволоконные кабели (например, как материал с низким затуханием для электромагнитного излучения и высоким коэффициентом преломления); магниты и магнитная среда хранения для компьютера (например, как соединение с ферромагнитным катионом, таким как железо, никель или хром); способы химической синтетической обработки и способы очистки. Специфичное значение r иона гидрино гидрида ($H(n=1/p)$, где p -целое) может быть выбрано для обеспечения желательного свойства, такого как легирование при слежении за напряжением.

Реакции, приводящие к образованию соединений водорода с увеличенной энергией связи, полезны в процессах химического травления, таких как, например, травление полупроводника для формирования компьютерных чипов. Ионы гидрино гидрида полезны как легирующие примеси для полупроводников при изменении энергий проводимости и валентных зон полупроводниковых материалов. Ионы гидрино гидрида могут использоваться в полупроводниковых материалах путем ионной имплантации, эпитаксии потока или вакуумного осаждения. Специфичное значение r иона гидрино гидрида ($H(n=1/p)$, где p -целое) может быть выбрано для обеспечения желательного свойства, такого как легирование со слежением за запрещенной зоной.

Соединения гидрино гидрида являются полезными полупроводниковыми маскирующими реагентами. Может быть использован кремний с завершённой разновидностью гидрино (в зависимости от завершённого водорода).

Высокостабильный ион гидрино гидрида имеет применение как отрицательный ион электролита электролитической ячейки высокого напряжения. В другом применении ион гидрино гидрида с крайней стабильностью представляет существенное усовершенствование как продукт полуреакции катода топливной ячейки или батареи по сравнению с обычными продуктами катода существующих батарей и топливных ячеек. Реакция гидрино гидрида по уравнению (8) освобождает гораздо больше энергии.

Другим применением ионов гидрино гидрида в отношении усовершенствованной батареи является изготовление батарей.

Батарея, содержащая в качестве соединения окислителя соединения гидрино гидрида, образованного из сильно окисленного катиона, и иона гидрино гидрида ("батарея с гидрино гидридом"), имеет меньший вес, повышенное напряжение, повышенную мощность и большую плотность энергии, чем обычная батарея. В одном предпочтительном варианте батарея гидрино гидрида имеет напряжение ячейки примерно

в 100 раз большее, чем обычные батареи. Батарея гидрино гидрида также имеет более низкое сопротивление, чем обычные батареи. Таким образом, мощность новой батареи составляет более чем 10000 от мощности обычных батарей. Более того, батарея гидрино гидрида может обладать плотностями энергии, превышающими 100000 ватт-часов на килограмм. Самые совершенные обычные батареи имеют плотности энергии менее 200 ватт-часов на килограмм.

Вследствие быстрой кинетики и необычной экзотермической природы реакций соединений водорода с увеличенной энергией связи, в особенности соединений гидрино гидрида, другие применения включают военное имущество, взрывчатые вещества, ракетные топлива и твердые топлива.

Селективность атомов гидрино и ионов гидрида при формировании связей со специфическими изотопами, основанная на разнице в энергиях связи, обеспечивает средства для очистки желательных изотопов элементов.

1. Ион гидрида

Атом гидрино $H[a_n/p]$ реагирует с электроном для формирования соответствующего иона гидрино гидрида $H(n=1/p)$, как дается уравнением (8). Ионы гидрида представляют специальный случай двухэлектронных атомов, каждый из которых содержит ядро, "электрон 1" и "электрон 2". Вывод энергий связи двухэлектронных атомов приведен в '96 Mills GUT. Ниже следует краткий обзор получения энергии связи гидрида, где номера уравнений в формате (#.#.#) соответствуют приведенным в '96 Mills GUT.

Ион гидрида содержит два неразличимых электрона, связанных с протоном $Z=+1$. Каждый электрон проявляет центробежную силу и балансирующая центростремительная сила (на каждый электрон) производится электрической силой между электроном и ядром. Кроме того, существует магнитная сила между двумя электронами, обуславливающая спаривание электронов.

1.1. Определение радиуса сферы орбиты, r_n

Рассмотрим связь второго электрона с атомом водорода для формирования иона гидрида. Второй электрон не проявляет центральной электрической силы, поскольку электрическое поле равно нулю вне радиуса первого электрона. Однако второй электрон проявляет магнитную силу из-за того, что электрон 1 обуславливает его спиновую пару с электроном 1. Таким образом, электрон 1 проявляет силу реакции электрона 2, которая действует как центробежная сила. Уравнение баланса сил может быть определено путем приравнивания общих сил, действующих на два связанных электрона, рассмотренных совместно. Уравнение баланса сил для сферы орбиты спаренных электронов получено путем приравнивания сил по массе и плотностям заряда. Центробежная сила обоих

электронов дается уравнением (7.1) и уравнением (7.2), где масса равна $2m_e$. Линии электрического поля заканчиваются на заряде. Поскольку оба электрона спарены на одном и том же радиусе, количество линий поля, заканчивающихся на плотности заряда электрона 1, равно их количеству, заканчивающемуся на плотности заряда электрона 2. Электрическая сила пропорциональна количеству линий поля; таким образом, центростремительная электрическая сила, F_{ele} , между электронами и ядром составляет

$$F_{ele(\text{electron } 1,2)} = \frac{\frac{1}{2}e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (12)$$

где ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость свободного пространства. Внешняя магнитная сила на два спаренных электрона дается отрицательной частью уравнения (7.15), где масса равна $2m_e$. Внешняя центробежная сила и магнитные силы на электроны 1 и 2 сбалансированы электрической силой

$$\frac{\hbar^2}{2m_e r^2} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{1}{Z} \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} \sqrt{s(s+1)}, \quad (13)$$

где $Z=1$. Решая для r_2 , имеем

$$r_2 = r_1 = a_0(1 + \sqrt{s(s+1)}); \quad s=1/2. \quad (14)$$

То есть окончательный радиус электрона 2, r_2 , дается уравнением (14); он также является окончательным радиусом электрона 1.

1.2. Энергия связи

В процессе ионизации электрон 2 перемещается в бесконечность. При помощи правил выбора для поглощения электромагнитного излучения, диктуемых сохранением момента количества движения, поглощение фотона вызывает то, что спиновые оси антипараллельных парных электронов становятся параллельными. Энергия неспаренности, $E_{unpairing}$ (магнитная), дается уравнением (7.30) и уравнением (14), умноженными на два, поскольку магнитная энергия пропорциональна квадрату магнитного поля, как получено в уравнениях (1.122-1.129). Отталкивательное магнитное поле присутствует на электроном, подлежащем ионизации, из-за параллельного выравнивания спиновых осей. Энергия для перемещения электрона 2 к радиусу, который бесконечно больше, чем радиус электрона 1, равна нулю. В этом случае силой, действующей на электрон, является только магнитная сила. Вследствие сохранения энергии изменение потенциальной энергии для перемещения электрона 2 в бесконечность при ионизации иона гидрида может быть вычислено из магнитной силы уравнения (13). Магнитная работа, $E_{magwork}$, является отрицательным интегралом от магнитной силы (второй член в правой части уравнения (13)) в пределах от r_2 до бесконечности

$$E_{magwork} = \int_{r_2}^{\infty} \frac{\hbar^2}{2m_e r^3} \sqrt{s(s+1)} dr, \quad (15)$$

где r_2 дается уравнением (14). Результат интегрирования

$$E_{magwork} = -\frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{4m_e a_0^2 [1 + \sqrt{s(s+1)}]}, \quad (16)$$

где $s=1/2$. Путем перемещения электрона 2 в бесконечность электрон 1 движется к радиусу $r_1=a_n$ и соответствующая магнитная энергия, $E_{\text{electron 1 final}}$ (магнитная), дается уравнением (7.30). В настоящем случае инверсного квадратичного центрального поля энергия связи составляет одну половину отрицательной величины потенциальной энергии [Г. Р. Фулес (Fowles G.R.), Аналитическая механика, третье издание, Holt, Rinehart and Winston, Нью-Йорк, (1977), с. 154-156]. Таким образом, энергия связи дается вычитанием двух членов магнитной энергии из одной половины отрицательной величины магнитной работы, где m_e -уменьшенная масса электрона μ_e , данная уравнением (1.167), из-за электродинамической магнитной силы между электроном 2 и ядром, даваемой одной половиной ее из уравнения (1.164). Фактор одной половины следует из уравнения (13).

Энергия связи = $-E_{\text{magwork}} - E_{\text{electron 1 final}}$ (магнитная) - $E_{\text{unpairing}}$ (магнитная) =

$$= \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[1 + \sqrt{s(s+1)}\right]^2} - \frac{\pi\mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^2} \left(1 + \frac{2^2}{\left[1 + \sqrt{s(s+1)}\right]^2}\right) \quad (17)$$

Энергия связи обычного иона гидрида H⁺ (n=1) равна 0,75402 эВ согласно уравнению (17). Экспериментальное значение, данное Дианом [John A. Dean, редактор, Справочник по химии, 13-ое издание, McGraw-Hill Book Company, Нью-Йорк, (1995), с.3-10], составляет 0,754209 эВ, что соответствует длине волны = 1644 нм. Таким образом, оба значения приближены к энергии связи около 0,8 эВ.

1.3. Ион гидрино гидрида

Атом гидрино H(1/2) может формировать стабильный ион гидрида, именно, ион H⁺(n=1/2) гидрино гидрида. Центральное поле атома гидрино является удвоенным по сравнению с атомом водорода и из уравнения (13) следует, что радиус иона гидрино гидрида H⁺(n=1/2) составляет одну половину от радиуса обычного иона гидрида водорода, H⁺(n=1), даваемого уравнением (14),

$$r_2 = r_1 = \frac{a_0}{2} (1 + \sqrt{s(s+1)}); \quad s=1/2. \quad (18)$$

Энергия следует из уравнения (17) и уравнения (18).

Энергия связи = $-E_{\text{magwork}} - E_{\text{electron 1 final}}$ (магнитная) $E_{\text{unpairing}}$ (магнитная) =

$$= \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{2}\right]^2} - \frac{\pi\mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^2} \left(1 + \frac{2^2}{\left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{2}\right]^2}\right) \quad (19)$$

Энергия связи иона гидрино гидрида H⁺ (n=1/2) составляет 3,047 эВ согласно уравнению (19), которое соответствует длине волны $\lambda=407$ нм. В общем центральное поле атома гидрино H⁺(n=1/p), p-целое, представляет p раз от поля атома водорода. Таким образом, уравнение баланса сил

$$\frac{\hbar^2}{2m_e r_2^3} = \frac{p e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2^2} - \frac{1}{Z} \frac{\hbar^2}{2m_e r_2^2} \sqrt{s(s+1)} \quad (20)$$

где Z=1, поскольку поле равно нулю для $r > r_1$. Решая для r_2 , имеем

$$r_2 = r_1 = \frac{a_0}{p} (1 + \sqrt{s(s+1)}), \quad s=1/2. \quad (21)$$

Из уравнения (21) радиус иона гидрино гидрида H⁺(n=1/p), p-целое, составляет 1/p от радиуса гидрида атомарного водорода, H⁺(n=1), даваемого уравнением (14). Энергия следует из уравнения (20) и уравнения (21).

Энергия связи = $-E_{\text{magwork}} - E_{\text{electron 1 final}}$ (магнитная) - $E_{\text{unpairing}}$ (магнитная) =

$$= \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p}\right]^2} - \frac{\pi\mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^2} \left(1 + \frac{2^2}{\left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p}\right]^2}\right) \quad (22)$$

Табл. 1 выше дает энергию связи иона гидрино гидрида H⁺(n=1/p) как функцию p согласно уравнению (22).

2. Реактор гидрида

Один предпочтительный вариант осуществления изобретения включает реактор гидрида, показанный на фиг. 1 и содержащий сосуд 52 со смесью 54 катализа. Смесью 54 катализа содержит источник 56 атомарного водорода, поступающего через проход 41 подачи катализатора. Катализатор 58 имеет чистую энтальпию реакции около $m/2 \cdot 27,21$ эВ, где m-целое, предпочтительно целое, меньше 400. Катализ включает реагирование атомарного водорода от источника 56 с катализатором 58 для формирования гидринов. Реактор гидрида также содержит источник 70 электронов для контактирования гидринов с электронами при восстановлении гидринов до ионов гидрино гидрида. Источником водорода может быть водородный газ, вода, обычный гидрид или растворы металл-водород. Вода может быть диссоциирована для формирования атомов водорода путем, например, термической диссоциации или электролиза. Согласно одному предпочтительному варианту осуществления изобретения молекулярный водород диссоциирован в атомарный водород при помощи катализатора диссоциации молекулярного водорода. Такой катализатор включает, например, благородные металлы, такие как палладий и платину, тугоплавкие металлы, такие как молибден и вольфрам, переходные металлы, такие как никель и титан, внутренние переходные металлы, такие как ниобий и цирконий, и другие такие металлы, перечисленные в предыдущих публикациях Милса (Prior Mills Publications).

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения при использовании реактора гидрида с газовой ячейкой или реактора гидрида с газоразрядной ячейкой, как показано на фиг. 3 и 5 соответственно, источник протонов диссоциирует молекулы водорода в атомы водорода.

Во всех предпочтительных вариантах реактора гидрино гидрида согласно изобретению средством для формирования могут быть одна или более электрохимическая, химическая, фотохимическая, термическая, со свободными радикалами, звуковая или ядерная реакция (реакции) либо реакция (реакции) с неупругим рассеянием протона или частицы.

В двух последних случаях реактор гидрида содержит источник частиц и(или) источник 75 протонов, как показано на фиг. 1, для осуществления реакции в виде реакции неупругого рассеяния. В одном предпочтительном варианте реактора гидрино гидрида катализатор включает электрокаталитический ион или пару (пары) в расплавленном, жидком, газообразном или твердом состоянии, приведенные в таблицах предыдущих публикаций Милса (например, табл. 4 в заявке РСТ/US 90/01998 и с. 25-46, 80-108 в заявке РСТ/US 94/02219).

Когда катализ возникает в газовой фазе, катализатор сохраняется при давлении менее атмосферного, предпочтительно в диапазоне от 10 мкмм рт. ст. до 100 мм рт. ст.

Реагирующее вещество атомарного и/или молекулярного водорода сохраняется при давлении ниже атмосферного, предпочтительно в диапазоне от 10 мкмм рт. ст. до 100 мм рт.ст.

Каждый предпочтительный вариант реактора гидрино гидрида согласно изобретению (реактор гидрида с электролитической ячейкой, реактор гидрида с газовой ячейкой, реактор гидрида с газоразрядной ячейкой и реактор гидрида с ячейкой с плазменной горелкой) содержит следующее: источник атомарного водорода; по меньшей мере, один твердый, расплавленный, жидкий или газообразный катализатор для получения гидринов и сосуд для получения гидринов, включая перечисление эффективных катализаторов и источников атомарного водорода в предыдущих публикациях Милса. Также описаны методологии для идентификации гидринов. Таким образом полученные гидрины реагируют с электроном для образования ионов гидрино гидрида. Способы восстановления гидринов до ионов гидрино гидрида включают, например, следующее: в реакторе гидрида с электролитической ячейкой восстановление на катоде; в реакторе гидрида с газовой ячейкой химическое восстановление при помощи реагирующего вещества; в реакторе гидрида с газоразрядной ячейкой восстановление плазменными электронами или катодом газоразрядной ячейки; в реакторе гидрида с плазменной горелкой восстановление плазменными электронами.

2.1. Реактор гидрида с электролитической ячейкой.

Реактор гидрида с электролитической ячейкой согласно настоящему изобретению показан на фиг. 2. Электрический ток проходит через электролитический раствор 102, содержащийся в сосуде 101, при приложении напряжения. Напряжение приложено к аноду 104 и катоду 106 от контролера 108 мощности, питаемого от источника 110 питания. Электролитический раствор 102 содержит катализатор для получения атомов гидрино.

Согласно одному предпочтительному варианту реактора гидрида с электролитической ячейкой катод 106 образован из никелевого ка-

тода 106, а анод 104 - из платинированного титана или никеля. Электролитический раствор 102, содержащий около 0,5 м водного электролитического раствора K_2CO_3 (катализатор K^+/K^+), подвергается электролизу. Ячейка действует в диапазоне напряжений от 1,4 до 3 В. В одном предпочтительном варианте электролитический раствор 102 расплавлен.

Атомы гидрино формируются на катоде 106 через контакт катализатора электролита 102 с атомами водорода, образованными на катоде 106. Устройство реактора гидрида с электролитической ячейкой далее содержит источник электронов в контакте с гидринами, образованными в ячейке, для формирования ионов гидрино гидрида. Гидрины восстанавливаются (т.е. приобретают электрон) в электролитической ячейке до ионов гидрино гидрида. Восстановление возникает путем контактирования гидринов с любым из следующих элементов: 1) катодом 106, 2) восстановителем в сосуде 101 ячейки или 3) любой компонентой реактора, такой как такие особенности, которые обозначены как анод 104 или электролит 102, или 4) восстановителем 160, посторонним к работе ячейки (т.е. потребительским восстановителем, добавленным к ячейке от внешнего источника). Любой этот восстановитель может содержать источник электронов для восстановления гидринов до ионов гидрино гидрида.

В электролитической ячейке может формироваться некоторое соединение между ионами гидрино гидрида и катионами. Катионы могут содержать, например, окисленную разновидность материала катода или анода, катион добавленного восстановителя или катион электролита (такой как катализатор, содержащий катион).

2.2. Реактор гидрида с газовой ячейкой.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения реактор для производства ионов гидрино гидрида может иметь форму реактора гидрида с ячейкой водородного газа. Реактор гидрида с газовой ячейкой по настоящему изобретению показан на фиг. 3. Также конструкция и работа экспериментального реактора гидрида с газовой ячейкой, показанного на фиг. 4, описаны ниже в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектропии" (образец газовой ячейки). В обеих ячейках гидрины реагирующего вещества обеспечиваются электрокаталитической реакцией и/или реакцией диспропорционирования. Катализ может возникать в газовой фазе.

Реактор по фиг. 3 содержит сосуд 207 реакции, имеющий камеру 200, способную сохранять вакуум или давления выше атмосферного. Источник 221 водорода, связанный с камерой 200, доставляет водород к камере через проход 242 подачи водорода. Контроллер 222 установлен для управления давлением и потоком водо-

рода в сосуде через проход 242 подачи водорода. Датчик 223 давления контролирует давление в сосуде. Вакуум-насос 256 используется для откачивания камеры через вакуумную линию 257. Устройство далее содержит источник электронов в контакте с гидридами для формирования ионов гидрино гидрида.

Катализатор 250 для получения атомов гидрино может быть помещен в резервуар 295 катализатора. Катализатор в газовой фазе может содержать электрокаталитические ионы и пары, описанные в предыдущих публикациях Милса. Сосуд 207 реакции имеет проход 241 подачи катализатора для поступления газообразного катализатора от резервуара 295 катализатора к камере 200 реакции. Альтернативно катализатор может быть помещен в химически стойкий открытый контейнер, такой как лодочка, внутри сосуда реакции.

Парциальные давления молекулярного и атомарного водорода в сосуде 207 реактора, а также парциальное давление катализатора предпочтительно поддерживаются в диапазоне от 10 мм рт.ст. до 100 мм рт.ст. Наиболее предпочтительно парциальное давление водорода в сосуде 207 реакции поддерживается около 200 мм рт.ст.

Молекулярный водород может быть диссоциирован в сосуде в атомарный водород при помощи диссоциирующего материала. Материал диссоциации может содержать, например, благородный металл, такой как платина или палладий, переходный металл, такой как никель и титан, внутренний переходный металл, такой как ниобий и цирконий, или тугоплавкий металл, такой как вольфрам или молибден. Материал диссоциации может поддерживаться при повышенной температуре теплом, выделенным катализом водорода (генерация гидрино), и восстановлением гидрино, имеющим место в реакторе. Материал диссоциации может также поддерживаться при повышенной температуре средствами 230 контроля температуры, которые могут иметь форму нагревательной катушки, как показано на поперечном разрезе фиг. 3. Нагревательная катушка питается от источника 225 питания.

Молекулярный водород может быть диссоциирован в атомарный водород путем подачи электромагнитного излучения, такого как ультрафиолетовые лучи, от источника 205 фотонов.

Молекулярный водород может быть диссоциирован в атомарный водород при помощи нагретой нити или сетки 280, питаемой от источника 285 питания.

Диссоциация водорода возникает так, что диссоциированные атомы водорода контактируют с катализатором, который находится в расплавленной, жидкой, газообразной или твердой форме, для получения атомов гидрино. Давление паров катализатора поддерживается при желательной величине путем контроля темпера-

туры резервуара 295 катализатора нагревателем 298 резервуара катализатора, питаемым от источника 272 питания. Когда катализатор содержится в лодочке внутри реактора, давление паров катализатора поддерживается при желательной величине путем контроля температуры лодочки при регулировании источника питания лодочки.

Интенсивность производства гидринов реактором гидрида с газовой ячейкой может контролироваться путем контроля количества катализатора в газовой фазе и/или путем контроля концентрации атомарного водорода. Интенсивность производства ионов гидрино гидрида может контролироваться путем контроля концентрации гидринов, как и путем контроля интенсивности производства гидринов. Концентрация газообразного катализатора в камере 200 сосуда может контролироваться путем контроля первоначального количества летучего катализатора, присутствующего в камере 200. Концентрация газообразного катализатора в камере 200 может контролироваться путем контроля температуры катализатора или путем регулирования нагревателя 298 резервуара катализатора или при помощи регулирования нагревателя лодочки катализатора, когда катализатор содержится в лодочке внутри реактора. Давление пара летучего катализатора 250 в камере 200 определяется температурой резервуара 295 катализатора или температурой лодочки катализатора, поскольку каждый холоднее, чем сосуд 207 реактора. Температура сосуда 207 поддерживается при более высоком рабочем значении, чем резервуара 295 катализатора, теплом, выделяемым катализом водорода (генерацией гидрино) и восстановлением гидрино. Температура сосуда реактора также может поддерживаться средствами контроля температуры, такими как нагревательная катушка 230, показанная в поперечном сечении на фиг. 3. Нагревательная катушка 230 питается от источника 225 питания. Температура реактора далее контролирует интенсивности реакций, таких как диссоциация водорода и катализ.

Предпочтительная рабочая температура зависит, в частности, от природы материала сосуда 207 реактора.

Температура сосуда 207 из сплава из нержавеющей стали предпочтительно поддерживается при 200-1200°C. Температура сосуда 207 реактора из молибдена предпочтительно поддерживается при 200-1800°C. Температура сосуда 207 из вольфрама предпочтительно поддерживается при 200-3000°C. Температура сосуда 207 из кварца или керамики предпочтительно поддерживается при 200-1800°C.

Концентрация атомарного водорода в камере 200 сосуда может контролироваться количеством атомарного водорода, обеспечиваемого материалом диссоциации водорода. Интенсивность диссоциации молекулярного водорода контролируется путем контроля площади по-

верхности, температуры и выбора материала диссоциации. Концентрация атомарного водорода также может контролироваться количеством атомарного водорода, обеспечиваемого источником 280 атомарного водорода. Концентрация атомарного водорода может далее контролироваться количеством молекулярного водорода, поступающего от источника 221 водорода, управляемого контроллером 222 потока и датчиком 223 давления. Интенсивность реакции может контролироваться при помощи безоконной ультрафиолетовой эмиссионной спектроскопии для детектирования интенсивности эмиссии, обусловленной катализом, ионом гидрино гидрида и эмиссиями соединения.

Реактор гидрида с газовой ячейкой далее содержит источник 260 электронов в контакте с полученными гидринами для формирования ионов гидрино гидрида. В реакторе гидрида с газовой ячейкой по фиг. 3 гидрины восстанавливаются до ионов гидрино гидрида путем контактирования с сосудом 207 реактора, содержащим восстановитель. Альтернативно гидрины восстанавливаются до ионов гидрино гидрида путем контакта с любой компонентой реактора, такой как источник 205 фотонов, катализатор 250, резервуар 295 катализатора, нагреватель 298 резервуара катализатора, нагретая нитевидная сетка 280, датчик 223 давления, источник 221 водорода, контроллер 222 потока, вакуумнасос 256, вакуумная линия 257, проход 241 подачи катализатора или проход 242 подачи водорода. Гидрины также могут быть восстановлены путем контакта с восстановителем, посторонним к работе ячейки (т.е. потребительским восстановителем, добавляемым к ячейке от внешнего источника). Источник 260 электронов является таким восстановителем.

В газовой ячейке могут быть сформированы соединения, содержащие анион гидрино гидрида и катион. Катион, который формирует соединение гидрино гидрида, может содержать катион материала ячейки, материал диссоциации молекулярного водорода с катионом, который производит атомарный водород, добавленный восстановитель с катионом или катион, присутствующий в ячейке (такой как катион катализатора).

В другом предпочтительном варианте реактора гидрида с газовой ячейкой сосуд реактора представляет камеру сгорания двигателя внутреннего сгорания, ракетного двигателя или газовой турбины. Газообразный катализатор формирует гидрины из атомов водорода, произведенных пиролизом углеводорода в процессе сгорания последнего. Топливо с углеводородом или водородом содержит катализатор. Катализатор испаряется (становится газообразным) при сгорании. В другом предпочтительном варианте катализатором является термостабильная соль рубидия или калия, такая как RbF, RbCl, RbBr, RbI, Rb₂S₂, RbOH, Rb₂SO₄, Pb₂CO₃, Rb₂PO₄ и KF,

KCl, KBr, KI, K₂S₂, KOH, K₂SO₄, K₂CO₃, K₃PO₄, K₂GeF₄. Дополнительные разновидности электрокаталитического иона или пары включают органические анионы, такие как смачивающие или эмульгирующие реагенты.

В другом предпочтительном варианте использования двигателя сгорания для получения атомов водорода топливо с углеводородом или водородом далее содержит воду и сольватированный источник катализатора, такой как эмульгированные электрокаталитические ионы или пары. При пиролизе вода служит как другой источник атомов водорода, которые подвергаются катализу. Вода может быть диссоциирована в атомы водорода термически или каталитически на поверхности, такой как цилиндр или головка поршня. Поверхность может содержать материал для диссоциации воды на водород и кислород. Материал диссоциации воды может содержать элемент, соединение, сплав или смесь переходных элементов либо внутренних переходных элементов, таких как железо, платина, палладий, цирконий, ванадий, никель, титан, Sc, Cr, Mn, Co, Cu, Zn, Y, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Au, Hg, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, V, Lu, Th, Pa, U, активированный растительный уголь (углерод) или Cs прослоечный углерод (графит).

В другом предпочтительном варианте использования двигателя для получения атомов водорода через пиролиз испаренный катализатор выводится из резервуара 295 катализатора через проход 241 подачи катализатора в камеру 200 сосуда. Камера соответствует цилиндру двигателя. Это возникает в течение каждого цикла двигателя. Количество катализатора 250, использованного на цикл двигателя, может быть определено при помощи давления пара катализатора и газообразного объема смещения резервуара 295 катализатора. Давление пара катализатора может контролироваться путем контроля температуры резервуара 295 катализатора нагревателем 298 резервуара. Источник электронов, такой как реагент восстановления гидрино в контакте с гидринами, приводит к образованию ионов гидрино гидрида.

2.3. Реактор гидрида с газоразрядной ячейкой.

Реактор гидрида с газоразрядной ячейкой согласно настоящему изобретению показан на фиг. 5, а экспериментальный реактор гидрида с газоразрядной ячейкой - на фиг. 6. Конструкция и работа экспериментального реактора гидрида с газоразрядной ячейкой, показанного на фиг. 6, описаны ниже в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрографии" (образец разрядной ячейки).

Реактор гидрида с газоразрядной ячейкой по фиг. 5 включает газоразрядную ячейку 307, содержащую заполненный газом светящийся разрядный вакуумный сосуд 313 с изотопом

водорода, имеющий камеру 300. Источник 322 водорода подает водород к камере 300 через управляющий клапан 325 по проходу 342 подачи водорода. Катализатор для получения гидринов, такой как соединения, описанные в предыдущих публикациях Милса (например, табл.4 заявки РСТ/US 90/01998 и с. 25-46, 80-108 заявки РСТ/US 94/02219), содержится в резервуаре 395 катализатора. Источник 330 напряжения и тока обеспечивает ток для прохождения между катодом 305 и анодом 320. Ток может быть реверсируемым.

В одном предпочтительном варианте реактора гидрида с газоразрядной ячейкой стенка сосуда 313 является проводящей и служит анодом. В другом предпочтительном варианте катод 305 является пустотелым, таким как полый катод из никеля, алюминия, меди или нержавеющей стали.

Катод 305 может быть покрыт катализатором для получения гидринов. Катализ для формирования гидринов возникает на поверхности катода. Для формирования атомов водорода при создании гидринов молекулярный водород диссоциирует на катоде. Для этого катод сформирован из материала диссоциации водорода. Альтернативно молекулярный водород диссоциируется разрядом.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения катализатор для получения гидринов представлен в газообразной форме. Например, разряд может быть использован для испарения катализатора при обеспечении газообразного катализатора. Альтернативно газообразный катализатор производится разрядным током. Например, газообразный катализатор может быть получен путем разряда в металле калия для формирования K^+/K^+ , металле рубидия для формирования Rb^+ или в металле титана для формирования Ti^{2+} . Атомы газообразного водорода для реакции с газообразным катализатором обеспечиваются путем разряда газа молекулярного водорода, так что катализ возникает в газовой фазе.

Другой предпочтительный вариант реактора гидрида с газоразрядной ячейкой, где катализ возникает в газовой фазе, использует контролируемый газообразный катализатор. Атомы газообразного водорода для преобразования в гидрины получают путем разряда газа молекулярного водорода. Газоразрядная ячейка 307 имеет проход 341 для подачи газообразного катализатора 350 от резервуара 395 катализатора к камере 300 реакции. Резервуар 395 катализатора нагревается нагревателем 392, имеющим источник 372 питания, для получения газообразного катализатора для камеры 300 реакции. Давление паров катализатора контролируется путем контроля температуры резервуара 395 катализатора, путем регулирования нагревателя 392 при помощи его источника 372 питания. Реактор далее

содержит клапан 301 селективного выброса в атмосферу.

В другом предпочтительном варианте реактор гидрида с газоразрядной ячейкой, где катализ возникает в газовой фазе, использует контролируемый газообразный катализатор. Атомы газообразного водорода обеспечиваются разрядом газа молекулярного водорода. Химически стойкий (не реагирует или не деградирует при работе реактора) открытый контейнер, такой как вольфрамовая или керамическая лодочка, расположенный внутри газоразрядной ячейки, содержит катализатор. Катализатор в лодочке нагревается нагревателем лодочки с использованием средств соответствующего источника питания при получении газообразного катализатора для камеры реакции. Альтернативно светящаяся газоразрядная ячейка действует при повышенной температуре, так что катализатор в лодочке является возогненным, выпаренным или испаренным в газовую фазу. Давление паров катализатора контролируется путем контроля температуры лодочки или разрядной ячейкой путем регулирования нагревателя его источником питания.

Газоразрядная ячейка может действовать при комнатной температуре путем непрерывной подачи катализатора. Альтернативно для предотвращения конденсации катализатора в ячейке температура поддерживается выше температуры источника катализатора, резервуара 395 катализатора или лодочки катализатора. Например, температура ячейки из сплава нержавеющей стали составляет 0-1200°C; температура молибденовой ячейки - 0-1800°C; температура вольфрамовой ячейки - 0-3000°C и температура стекленной, кварцевой или керамической ячейки 0-1800°C. Напряжение разряда может быть в диапазоне от 1 мкА до 1А, предпочтительно около 1 мА.

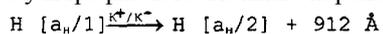
Устройство газоразрядной ячейки содержит источник электронов в контакте с гидринами для получения ионов гидрино гидрида. Гидрины восстанавливаются до ионов гидрино гидрида при контакте с катодом 305, с плазменными электронами разряда или с сосудом 313. Также гидрины могут быть восстановлены путем контакта с любыми компонентами реактора, такими как анод 320, катализатор 350, нагреватель 392, резервуар 395 катализатора, клапан 301 селективного выброса в атмосферу, управляющий клапан 325, источник 322 водорода, проход 342 подачи водорода или проход 341 подачи катализатора. Согласно еще одной вариации гидрины восстанавливаются при помощи восстановителя 360, постороннего к работе ячейки (например, потребительский восстановитель, добавленный к ячейке от внешнего источника).

Соединения, содержащие анион гидрино гидрида и катион, могут быть образованы в газоразрядной ячейке. Катион, который формиру-

ет соединение гидрино гидрида, может содержать подкисленную разновидность материала катода или анода, катион добавленного восстановителя или катион, присутствующий в ячейке (такой как катион катализатора).

В одном предпочтительном варианте устройства газоразрядной ячейки в газоразрядной ячейке 307 приготавливается гидрино гидрид калия или рубидия. Резервуар 395 катализатора содержит катализатор KI или RbI. Давление паров катализатора в газоразрядной ячейке контролируется нагревателем 392. Резервуар 395 катализатора нагревается нагревателем 392 для поддержания давления паров катализатора вблизи катода 305 предпочтительно в диапазоне от 10 мм рт. ст. до 100 мм рт. ст., более предпочтительно около 200 мм рт.ст. В другом предпочтительном варианте катод 305 и анод 320 газоразрядной ячейки 307 покрыты катализатором KI или RbI. Катализатор выпаривается при работе ячейки. Подача водорода от источника 322 регулируется управляющим средством 325 для подачи водорода и поддержания давления водорода в диапазоне от 10 мм рт. ст. до 100 мм рт.ст.

В одном предпочтительном варианте устройства реактора гидрида с газоразрядной ячейкой катализ возникает в газоразрядной ячейке водорода при использовании катализатора с чистой энтальпией около 27,2 эВ. Катализатор (например, ионы калия) испаряется разрядом. Разряд также производит атомы водорода реагирующего вещества. Катализ с использованием ионов калия приводит к испусканию фотонов крайнего ультрафиолета. Помимо перехода



реакция диспропорционирования, описанная в разделе диспропорционирования энергетических состояний заявки PCT/US 96/07949, вызывает дополнительное испускание в крайнем ультрафиолете при 912 и 304 Å. Фотоны крайнего ультрафиолета ионизируют водород, приводя к испусканию нормального спектра водорода, который включает видимый свет. Таким образом, испускание в крайнем ультрафиолете от катализатора наблюдается косвенно, как показано преобразованием крайнего ультрафиолета в видимый свет. В то же время гидрины реагируют с электронами для образования ионов гидрино гидрида, имеющих поглощение континуума и линии испускания, приведенные в табл.1 выше. Эти линии наблюдаются эмиссионной спектроскопией, которая идентифицирует катализ и соединения водорода с увеличенной энергией связи.

2.4. Реактор гидрида с ячейкой с плазменной горелкой.

Реактор гидрида с ячейкой с плазменной горелкой согласно настоящему изобретению показан на фиг. 7. Плазменная горелка 702 обеспечивает плазму 704 изотопа водорода, заключенную в коллекторе 706. К горелке 702

поступают водород от подачи 738 водорода и плазменный газ от подачи 712 плазменного газа совместно с катализатором 714 для формирования гидринов. Плазма может содержать, например, аргон. Катализатор может содержать любое соединение, описанное в предыдущих публикациях Милса (например, табл.4 заявки PCT/US 90/01998 и с.25-46, 80-108 заявки PCT/US 94/02219). Катализатор содержится в резервуаре 716 катализатора.

Резервуар снабжен механической мешалкой, такой как магнитный перемешивающий стержень 718, приводимый в действие двигателем 720. Катализатор поступает к плазменной горелке 702 через проход 728.

Водород поступает к горелке 702 с помощью прохода 726 водорода. Альтернативно как водород, так и катализатор могут поступать через проход 728. Плазменный газ поступает к горелке при помощи прохода 726. Альтернативно как плазменный газ, так и катализатор могут поступать через проход 728.

Водород проходит от подачи 738 водорода к резервуару 716 катализатора через проход 742. Расход водорода контролируется контроллером 744 расхода и клапаном 746. Плазменный газ поступает от подачи 712 плазменного газа через проход 732. Расход плазменного газа контролируется контроллером 734 и клапаном 736. Смесь плазменного газа и водорода поступает к горелке через проход 726 и к резервуару 716 катализатора через проход 725. Смесь контролируется смесителем водород-плазменный газ и регулятором 721 расхода смеси. Смесь водорода и плазменного газа служит как несущий газ для частиц катализатора, которые диспергированы в газовом потоке как малые частицы путем механического перемешивания. Аэрозольный катализатор и водородный газ смеси протекают в плазменную горелку 702 и становятся атомами газообразного водорода и ионами выпаренного катализатора (такими как ионы K^+ из KI) в плазме 704. Плазма питается микроволновым генератором 724, где микроволновое излучение настраивается полостью 722. Катализ возникает в газовой фазе.

Количество газообразного катализатора в плазменной горелке контролируется путем контроля скорости, с которой катализатор приходит в аэрозольное состояние при помощи механической мешалки. Количество газообразного катализатора также контролируется путем контроля интенсивности потока несущего газа, где несущий газ включает смесь водорода и плазменного газа (например, водород и аргон). Количество атомов газообразного водорода к плазменной горелке контролируется путем контроля интенсивности потока водорода и отношения водорода к плазменному газу в смеси. Интенсивность потока водорода и интенсивность потока плазменного газа к смесителю и регулятору 721 расхода смеси контролируются контроллерами 734

и 744 интенсивности потока и клапанами 736 и 746. Регулятор 721 смесителя контролирует смесь водород-плазма для горелки и резервуара катализатора. Скорость катализа также контролируется путем контроля температуры плазмы микроволновым генератором 724.

Атомы гидрино и ионы гидрино гидрида производятся в плазме 704. Соединения гидрино гидрида криогенно накачаны в коллектор 706 или они поступают в ловушку 708 соединения гидрино гидрида через проход 748. Ловушка 708 связана с вакуум-насосом 710 через вакуумную линию 750 и клапан 752. Поток к ловушке 708 действует при градиенте давления, контролируется вакуум-насосом 710, вакуумной линией 750 и вакуумным клапаном 752.

В другом предпочтительном варианте реактора гидрида с ячейкой с плазменной горелкой, показанном на фиг. 8, по меньшей мере, одна плазменная горелка 802 или коллектор 806 имеет проход 856 для подачи газообразного катализатора от резервуара 858 катализатора к плазме 804. Катализатор в резервуаре 858 нагревается нагревателем 866, имеющим источник 868 питания, для обеспечения газообразного катализатора к плазме 804. Давление паров катализатора контролируется путем контроля температуры резервуара 858 катализатора при регулировании нагревателя 866 его источником 868 питания. Оставшиеся элементы по фиг. 8 имеют ту же структуру и функцию, что и соответствующие элементы по фиг. 7. Другими словами, элемент 812 фиг. 8 является подачей плазменного газа, соответствующей подачи 712 плазменного газа фиг. 7, элемент 838 фиг. 8 является подачей водорода, соответствующей подачи 738 водорода фиг. 7, и так далее.

В другом предпочтительном варианте реактора гидрида с ячейкой с плазменной горелкой химически стойкий открытый контейнер, такой как керамическая лодочка, расположенная внутри коллектора, содержит катализатор. Коллектор плазменной горелки образует ячейку, которая действует при повышенной температуре, так что катализатор в лодочке сублимируется, выпаривается или испаряется в газовую фазу.

Альтернативно катализатор в лодочке нагревается нагревателем, имеющим источник питания, для обеспечения газообразного катализатора к плазме. Давление паров катализатора контролируется путем контроля температуры ячейки нагревателем ячейки или путем контроля температуры лодочки при регулировании нагревателя лодочки соответствующим источником питания.

Температура плазмы в реакторе гидрида с ячейкой с плазменной горелкой преимущественно поддерживается в диапазоне 5000-30000°C. Ячейка может работать при комнатной температуре путем непрерывной подачи катализатора. Альтернативно для предотвращения

конденсации катализатора в ячейке температура ячейки поддерживается выше температуры источника катализатора, резервуара 758 катализатора или лодочки катализатора. Рабочая температура зависит, в частности, от природы материала ячейки. Температура для ячейки из сплава нержавеющей стали составляет предпочтительно 0-1200°C. Температура для молибденовой ячейки составляет предпочтительно 0-1800°C. Температура для вольфрамовой ячейки составляет предпочтительно 0-3000°C. Температура для стеклянной, кварцевой или керамической ячейки составляет предпочтительно 0-1800°C. Там, где коллектор 706 открыт к атмосфере, давление в ячейке является атмосферным.

Типовым плазменным газом для реактора гидрида с плазменной горелкой является аргон. Типовые интенсивности потока аэрозоля составляют 0,8 стандартных литров в минуту (л/мин) водорода и 0,15 л/мин аргона. Типовая интенсивность потока плазмы аргона составляет 5 л/мин. Типовая прямая входная мощность - 1000 Вт, а типовая отраженная мощность - 10-20 Вт.

В других предпочтительных вариантах реактора гидрида с плазменной горелкой механическая мешалка катализатора (магнитный перемешивающий стержень 718 и двигатель 720) заменена аспиратором, форсункой или распылителем для формирования аэрозоли катализатора 714, растворенной или взвешенной в жидкой среде, такой как вода. Среда содержится в резервуаре 716 катализатора. Или аспиратор, форсунка или распылитель инжектируют катализатор непосредственно в плазму 704. Распыленный катализатор переносится в плазму 704 несущим газом, таким как водород.

Реактор гидрида с плазменной горелкой далее содержит источник электронов в контакте с гидридами для получения ионов гидрино гидрида. В ячейке с плазменной горелкой гидрины восстанавливаются до ионов гидрино гидрида путем контактирования 1) с коллектором 706, 2) с электронами плазмы или 3) с любой из компонент реактора, такой как плазменная горелка 702, проход 756 подачи катализатора или резервуар 758 катализатора, или 4) с восстановителем, посторонним к работе ячейки (например, потребительский восстановитель, добавляемый к ячейке от внешнего источника).

Соединения, содержащие анион гидрино гидрида и катион, могут быть сформированы в газовой ячейке. Катион, который образует соединение гидрино гидрида, может содержать катион подкисленной разновидности материала горелки или коллектора, катион добавленного восстановителя или катион, присутствующий в плазме (такой как катион катализатора).

3. Очистка соединений водорода с увеличенной энергией связи

Соединения водорода с увеличенной энергией связи, образованные в реакторе гидрида,

могут быть изолированы и очищены от катализатора, остающегося в реакторе, следующей операцией. В случае реакторов гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой соединения водорода с увеличенной энергией связи получают путем физического сбора, осаждения и перекристаллизации или центрифугирования. Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут быть далее очищены способами, описываемыми ниже.

Способ изолирования и очистки соединений водорода с увеличенной энергией связи описывается следующим образом. В случае реактора гидрида с электролитической ячейкой вода удаляется из электролита путем выпаривания для получения твердой смеси. Катализатор, содержащий соединение водорода с увеличенной энергией связи, взвешен в подходящем растворителе, таком как вода, который предпочтительно растворяет катализатор, но не соединения водорода с увеличенной энергией связи. Растворитель фильтруется и собираются нерастворимые кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи.

Согласно альтернативному способу изолирования и очистки соединений водорода с увеличенной энергией связи остающийся катализатор растворяется и соединения водорода с увеличенной энергией связи взвешены в подходящем растворителе, который предпочтительно растворяет катализатор, но не соединения водорода с увеличенной энергией связи. Затем кристаллам соединения водорода с увеличенной энергией связи позволяют расти на поверхностях ячейки. Далее растворитель застывает и собираются кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи.

Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут быть также очищены от катализатора, например, такого как катализатор соли калия, путем процесса, который использует обмена различных катионов катализатора или соединения водорода с увеличенной энергией связи или обмена анионов катализатора. Обмены изменяют различия в растворимости соединений водорода с увеличенной энергией связи относительно катализатора и других ионов. Альтернативно соединения водорода с увеличенной энергией связи могут осаждаться и перекристаллизовываться с использованием различной растворимости в растворителях, таких как органические растворители и смеси органические растворители/водные растворы. Еще одним способом изолирования и очистки соединений водорода с увеличенной энергией связи от катализатора является использование тонкослойной, газовой или жидкостной хроматографии, такой как жидкостная хроматография высокого давления (HPLC).

Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут также очищаться путем дис-

тиллации, сублимирования или криогенной накачки при пониженном давлении, таком как от 10 мкм рт.ст. до 1 мм рт.ст. Смесь соединений помещается в нагретый сосуд, имеющий вакуум и снабженный криогенной ловушкой. Криогенная ловушка может содержать холодный палец или секцию сосуда, имеющую температурный градиент. Смесь нагревается. В зависимости от относительной летучести компонентов смеси соединения водорода с увеличенной энергией связи собираются как сублимат или осадок. Если соединения водорода с увеличенной энергией связи более летучи, чем другие компоненты смеси, они собираются в криогенной ловушке. Если соединения водорода с увеличенной энергией связи менее летучи, другие компоненты смеси собираются в криогенной ловушке, а соединения водорода с увеличенной энергией связи собираются как осадок.

Один такой способ очистки соединений водорода с увеличенной энергией связи от катализатора, такого как соль калия, включает дистилляцию или сублимирование. Катализатор, такой как соль калия, дистиллируется или сублимируется и остаются кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи. Соответственно продукт реактора гидрида растворяется в растворителе, таком как вода, и раствор фильтруется для удаления частиц и/или примесей. Анион катализатора затем обменивается для увеличения разности в точках кипения соединений водорода с увеличенной энергией связи в зависимости от катализатора. Например, соль азотной кислоты может быть обменена на карбонат или иодид для уменьшения точки кипения катализатора. В случае аниона катализатора карбоната соль азотной кислоты может заменить карбонат с дополнением азотной кислоты. В случае аниона катализатора иодида соль азотной кислоты может заменять иодид с окислением иодида до иода с H_2O_2 и азотной кислотой для получения соли азотной кислоты. Нитрит заменяет ион иодида с дополнением только азотной кислоты. На последнем этапе способа преобразованная соль катализатора сублимируется и собираются оставшиеся кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи.

Другой предпочтительный вариант способа очистки соединения водорода с увеличенной энергией связи от катализатора, такого как соль калия, включает дистилляцию, сублимирование или криогенную накачку, где соединения водорода с увеличенной энергией связи имеют более высокое давление пара, чем катализатор. Кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи являются дистиллятом или сублиматом, который собран. Разделение возрастает путем обмена аниона катализатора для увеличения его точки кипения.

В другом предпочтительном варианте способа изолирования соединения водорода с уве-

личенной энергией связи замещение аниона катализатора выполняется таким образом, что полученное соединение имеет низкую точку плавления. Смесь, содержащая соединения водорода с увеличенной энергией связи, расплавляется. Соединения водорода с увеличенной энергией связи нерастворимы в расплаве и, таким образом, осаждаются из последнего. Плавление производится в вакууме, так что продукт катализатора с обменным анионом, такой как нитрат калия, частично сублимируется. Смесь, содержащая осадок соединения водорода с увеличенной энергией связи, растворяется в минимальном объеме подходящего растворителя, такого как вода, который предпочтительно растворяет катализатор, но не кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи. Или соединения водорода с увеличенной энергией связи осаждаются из растворенной смеси. Затем смесь фильтруется для получения кристаллов соединения водорода с увеличенной энергией связи.

Один подход к очистке соединений водорода с увеличенной энергией связи включает осаждение и перекристаллизацию. В одном таком способе соединения водорода с увеличенной энергией связи перекристаллизуются из раствора иодида, содержащего соединения водорода с увеличенной энергией связи и один или более иодид калия, лития или соды, который не будет осаждаться до тех пор, пока концентрация не будет превышать примерно 10 М. Таким образом, соединения водорода с увеличенной энергией связи могут предпочтительно осаждаться. В случае раствора карбоната иодид может быть сформирован путем нейтрализации с иодистоводородной кислотой (HI).

Согласно одному такому предпочтительному варианту очистки соединений водорода с увеличенной энергией связи от катализатора иодида калия катализатор KI промывается из реактора гидрида с газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой или плазменной горелкой и фильтруется. Затем концентрация фильтрата регулируется приблизительно до 5М путем добавления воды или путем концентрации через выпаривание. Формируются кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи. Затем осаждение фильтруется. В одном предпочтительном варианте соединения водорода с увеличенной энергией связи осаждаются из кислотного раствора (например, pH от 6 до 1) путем добавления кислоты, такой как азотная кислота, соляная кислота, иодистоводородная кислота или серная кислота.

В альтернативном способе очистки соединения водорода с увеличенной энергией связи осаждаются из водной смеси путем добавления осаждающего аниона, катиона или соединения. Например, соединения растворимого сульфата, фосфата или нитрата добавляются для обеспечения предпочтительного осаждения соединений водорода с увеличенной энергией связи. Соеди-

нения водорода с увеличенной энергией связи изолируются от электролита электролитической ячейки K_2CO_3 следующими этапами. Электролит K_2CO_3 из электролитической ячейки делается приблизительно 1М в катионе, который осаждает ион гидрино гидрида или соединения водорода с увеличенной энергией связи, такие как катион, обеспеченный $LiNO_3$, $NaNO_3$ или $Mg(NO_3)_2$. Дополнительно или альтернативно электролит может быть подкислен кислотой, такой как HNO_3 . Раствор концентрируется до формирования осадка. Раствор фильтруется для получения кристаллов. Альтернативно раствор может выпариваться на кристаллизационной чашке, так что соединения водорода с увеличенной энергией связи кристаллизуются отдельно от других соединений. В этом случае кристаллы разделены физически.

Разновидность водорода с увеличенной энергией связи может быть связана с катионом, имеющим непарные электроны, таким как переходный или редкоземельный катион, для образования парамагнитного или ферромагнитного соединения. В одном предпочтительном варианте разделения соединения водорода с увеличенной энергией связи отделены от примесей путем магнитной сепарации в кристаллической форме при просеивании смеси над магнитом (например, электромагнитом). Соединения водорода с увеличенной энергией связи прилипают к магниту. Затем кристаллы удаляются механически или путем промывки. В последнем случае промывочная жидкость удаляется путем выпаривания. В случае электромагнитного разделения электромагнит отключается и собираются кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи.

В альтернативном предпочтительном варианте разделения соединения водорода с увеличенной энергией связи отделяются от примесей путем электростатической сепарации в кристаллической форме при просеивании смеси над заряженным коллектором (например, пластиной конденсатора). Соединения водорода с увеличенной энергией связи прилипают к коллектору. Затем кристаллы удаляются механически или путем промывки. В последнем случае промывочная жидкость удаляется путем выпаривания. В случае электростатической сепарации заряженный коллектор отключается и собираются кристаллы соединения водорода с увеличенной энергией связи.

Соединения водорода с увеличенной энергией связи в основном чистые, когда они изолированы и очищены приведенными здесь типовыми способами. То есть изолированный материал содержит более 50 атомных процентов упомянутого соединения.

Катион изолированного иона гидрино гидрида может быть замещен другим желательным катионом (например, K^+ замещен на Li^+) при помощи реакции с нагреванием и концентраци-

ей раствора, содержащего желательный катион, либо посредством хроматографии ионного обмена.

Способы очистки для удаления катионов и анионов при получении требуемых соединений водорода с увеличенной энергией связи включают способы, приведенные Байларом [Общая неорганическая химия, Editorial Board J.C. Bailar, H. J. Emelius, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press], включая с. 528-529, которые используются здесь в качестве ссылки.

4. Способ разделения изотопов

Избирательность атомов гидрино и ионов гидрида для образования связей со специфическими изотопами на основе разницы в энергии связи обеспечивает возможность очистки желательных изотопов элементов. Термин изотопа, как он используется здесь, относится к любому изотопу, приведенному в CRC, которая здесь используется в качестве ссылки [R.C. Weast, редактор, CRC Справочник по химии и физике, 58-е издание, CRC Press, (1977), с. В-270-В-354]. Дифференциальная энергия связи может возникать из разности в ядерных моментах изотопов и при достаточной разности они могут быть разделены.

Способ разделения изотопов элемента включает: 1) реагирование разновидности водорода с увеличенной энергией связи с элементарной изотопной смесью, содержащей молярное превышение желательного изотопа по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи для формирования соединения, обогащенного желательным изотопом и содержащего, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, и 2) очистку упомянутого соединения, обогащенного желательным изотопом. Способ разделения изотопов, представленных в более чем одном соединении, включает: 1) реагирование разновидности водорода с увеличенной энергией связи с соединениями, содержащими изотопную смесь с молярным превышением желательного изотопа по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи для формирования соединения, обогащенного желательным изотопом и содержащего, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, и 2) очистку упомянутого соединения, обогащенного желательным изотопом. Источники реагирующего вещества разновидности водорода с увеличенной энергией связи включают реакторы гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой согласно настоящему изобретению и соединения водорода с увеличенной энергией связи. Разновидностью водорода с увеличенной энергией связи может быть ион гидрида с увеличенной энергией связи. Соединение, содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи и тре-

буемый изотопно обогащенный элемент, очищается приведенными здесь способами с целью очистки соединений, содержащих разновидность водорода с увеличенной энергией связи. Очищенное соединение может далее реагировать для формирования различного изотопно-обогащенного соединения или элемента путем реакции разложения, такой как реакция плазменного разряда или плазменной горелки либо реакция замещения разновидности водорода с увеличенной энергией связи. Этапы реакции и очистки, такие как они используются специалистами в данной области техники, могут быть повторены столько раз, сколько необходимо для достижения желательной чистоты требуемого изотопно-обогащенного элемента или соединения.

Например, газовая ячейка гидрино гидрида работает с катализатором KI. Образуются формы $^{39}\text{KH}_n$ соединения водорода с увеличенной энергией связи при отсутствии $^{41}\text{KH}_n$ (n-целое). Смесь катализатора и $^{39}\text{KH}_n$ может быть растворена в воде и $^{39}\text{KH}_n$ может осаждаться для получения соединения, которое изотопно обогащено по ^{39}K .

Другой способ разделения изотопов элемента включает:

1) реагирование разновидности водорода с увеличенной энергией связи с элементарной изотопной смесью, содержащей молярное превышение нежелательного изотопа (изотопов) по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи для образования соединения (соединений), обогащенного нежелательным изотопом (изотопами) и содержащих, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, и 2) удаление упомянутого соединения (соединений), обогащенного нежелательным изотопом (изотопами). Другой способ разделения изотопов элемента, присутствующего в более чем одном соединении, включает: 1) реагирование разновидности водорода с увеличенной энергией связи с соединениями, содержащими изотопную смесь, имеющую молярное превышение нежелательного изотопа (изотопов) по отношению к разновидности водорода с увеличенной энергией связи для образования соединения (соединений), обогащенного нежелательным изотопом (изотопами) и содержащего, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, и 2) удаление упомянутого соединения (соединений), обогащенного нежелательным изотопом (изотопами). Источники реагирующего вещества разновидности водорода с увеличенной энергией связи включают реакторы гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой согласно изобретению и соединения водорода с увеличенной энергией связи. Разновидностью водорода с увеличенной энергией связи может быть ион

гидрида с увеличенной энергией связи. Соединение (соединения), изотопно-обогащенное нежелательным изотопом (изотопами) и содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, удаляется из смеси реакции приведенными здесь способами очистки соединений, содержащих разновидность водорода с увеличенной энергией связи. Альтернативно соединение, изотопно обогащенное желательным изотопом и не содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, очищается от смеси продукта реакции. Очищенное соединение, изотопно-обогащенное желательным изотопом, может далее реагировать для формирования различного изотопно-обогащенного соединения или элемента при помощи реакции разложения или замещения. Этапы реакции и очистки, такие как используемые специалистами в данной области техники, повторяются столько раз, сколько необходимо для достижения требуемой чистоты желательного изотопно-обогащенного элемента или соединения.

Например, газовая ячейка гидрино гидрида действует с катализатором KI. Образуются формы соединения $^{39}\text{KH}_n$ водорода с увеличенной энергией связи при отсутствии $^{41}\text{KH}_n$ (целое). Смесь катализатора и $^{39}\text{KH}_n$ может растворяться в воде и $^{39}\text{KH}_n$ может осаждаться для получения соединения в растворе, которое изотопно обогащено ^{41}K .

Дифференциальная энергия связи может возникать из разницы в ядерных моментах изотопов и при достаточной разнице они могут быть разделены. Этот механизм может быть усовершенствован при более низких температурах. Таким образом, разделение может быть улучшено путем образования соединений с увеличенной энергией связи и выполнения разделения при пониженной температуре.

5. Идентификация соединений водорода с увеличенной энергией связи

Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут быть идентифицированы различными способами, такими как 1) элементарный анализ, 2) растворимость, 3) реакционная способность, 4) точка плавления, 5) точка кипения, 6) давление пара как функция температуры, 7) коэффициент преломления, 8) рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), 9) газовая хроматография, 10) рентгеновская дифракция (XRD), 11) калориметрия, 12) инфракрасная спектроскопия (IR), 13) рамановская спектроскопия, 14) мессбауровская спектроскопия, 15) спектроскопия крайнего ультрафиолетового (EUV) испускания и поглощения, 16) спектроскопия ультрафиолетового (UV) испускания и поглощения, 17) спектроскопия видимого испускания и поглощения, 18) спектроскопия ядерного магнитного резонанса, 19) масс-спектроскопия газовой фазы нагретого образца (спектроскопия квадруполь твердого пробника

и масс-спектроскопия магнитного сектора), 20) масс-спектроскопия по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS), 21) масс-спектроскопия по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS), 22) термогравиметрический анализ (TGA), 23) дифференциальный термический анализ (DTA) и 24) дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC).

XPS идентифицирует каждую разновидность водорода с увеличенной энергией связи в соединении при помощи его характеристической энергии связи. Масс-спектроскопия высокого разрешения, такая как TOFSIMS и ESITOFMS, обеспечивает абсолютную идентификацию соединения водорода с увеличенной энергией связи на основе его массы с высоким разрешением. Форма XRD каждого соединения гидрино гидрида уникальна и обеспечивает его абсолютную идентификацию. Спектроскопия ультрафиолетовой (UV) и видимой эмиссии возбужденных соединений водорода с увеличенной энергией связи однозначно идентифицирует их в присутствии характеристических линий континуума иона гидрино гидрида и/или характеристических линий эмиссии разновидности водорода с увеличенной энергией связи каждого соединения. Спектроскопическая идентификация соединений водорода с увеличенной энергией связи получена путем выполнения спектроскопии эмиссии в крайнем ультрафиолете (EUV) и ультрафиолете (UV) и масс-спектроскопии летучих очищенных кристаллов. Возбужденная эмиссия соединений водорода с увеличенной энергией связи наблюдается, когда источником возбуждения является плазменный разряд, и масс-спектр регистрируется масс-спектрометром в реальном масштабе времени для идентификации летучих соединений. На своем месте способ спектроскопической идентификации катализа водорода для образования гидринов и для идентификации ионов гидрино гидрида и соединений водорода с увеличенной энергией связи представляет EUV и UV спектроскопию в реальном масштабе времени и масс-спектроскопию реактора гидрино гидрида согласно изобретению. Регистрируются спектр эмиссии катализа водорода и эмиссии, обусловленной образованием и возбуждением соединений гидрино гидрида.

Соединения водорода с увеличенной энергией связи идентифицируются рассмотренными способами, как это приведено в разделе "Экспериментальные результаты".

6. Дигидрино

Теоретическое введение для дигидрино приведено в публикации '96 Mills GUT. Два атома гидрино $\text{H}[a_n/p]$ могут реагировать для формирования двухатомной молекулы, рассматриваемой как дигидрино $\text{H}_2^* [2c'=\sqrt{2}a_n/p]$.

$$2\text{H}[a_n/p] \rightarrow \text{H}_2^* [2c'=\sqrt{2}a_n/p] \quad (23)$$

где p - целое. Дигидрино содержит молекулу водорода, имеющую общую энергию $E_{\tau}\{H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]\}$,

$$E_{\tau}\{H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]\} = -13,6 \text{ эВ} \left[(2p^2\sqrt{2}-p^2\sqrt{2}+p^2\sqrt{2}/2) \ln \frac{\sqrt{2}+1}{\sqrt{2}-1} - p^2\sqrt{2} \right] \quad (24)$$

где $2c'$ - междуядерное расстояние и a_0 - радиус Бора. Таким образом, относительные междуядерные расстояния (размеры) дигидринов являются дробными. Без учета коррекции из-за вибрации нулевого порядка энергия диссоциации связи, $E_D\{H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]\}$, дается разностью между энергией двух атомов гидрино, каждая из которых определяется отрицательной частью уравнения (1), и общей энергией молекулы дигидрино, даваемой уравнением (24). (Энергия диссоциации связи определяется как энергия, требуемая для разрыва связи).

$$E_{\tau}\{H_2^*[2c'=2a_0/p]\} = 13,6 \text{ эВ} (-4p^2 \ln 3 + p^2 + 2p^2 \ln 3) \quad (26)$$

Первая энергия связи, BE_1 , молекулярного иона дигидрино с учетом вибрации нулевого порядка составляет около

$$BE_1 = 16,4 / (1/p)^2 \text{ эВ}, \quad (27)$$

где p - целое, большее 1, предпочтительно от 2 до 200. Без учета коррекции из-за вибрации нулевого порядка энергия диссоциации связи, $E_D\{H_2^*[2c'=2a_0/p]\}$, представляет разность между отрицательной частью энергии связи соответствующего атома гидрино, даваемой уравнением (1), и $E_{\tau}\{H_2^*[2c'=2a_0/p]\}$, даваемой уравнением (26).

$$E_D\{H_2^*[2c'=2a_0/p]\} = E\{H[a_0/p]\} - E_{\tau}\{H_2^*[2c'=2a_0/p]\}. \quad (28)$$

Первая энергия связи, BE_1 , молекулы дигидрино

$$H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p] \rightarrow H_2^*[2c'=2a_0/p]^+ + e^- \quad (29)$$

дается уравнением (26) минус уравнение (24)

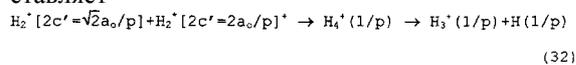
$$BE_1 = E_{\tau}\{H_2^*[2c'=2a_0/p]\} - E_{\tau}\{H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]\}. \quad (30)$$

Вторая энергия связи, BE_2 , дается отрицательной частью уравнения (26). Первая энергия связи, BE_1 , молекулы дигидрино с рассмотрением вибрации нулевого порядка составляет около

$$BE_1 = 15,5 / (1/p)^2 \text{ эВ}, \quad (31)$$

где p - целое, большее 1, предпочтительно от 2 до 200. Дигидрино и ион дигидрино далее описаны в публикациях '96 Mills GUT, PCT/US 96/07949 и PCT/US 94/02219.

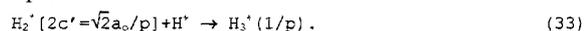
Молекула дигидрино реагирует с молекулярным ионом дигидрино для образования атома дигидрино $H(1/p)$ и молекулярного иона $H_3^+(1/p)$ с увеличенной энергией связи, содержащего три протона (три ядра с атомным номером один) и два электрона, где p соответствует этому значению гидрино, молекулы дигидрино и молекулярного иона дигидрино. Молекулярный ион $H_3^+(1/p)$ ниже рассматривается как "молекулярный ион тригидрино". Реакция представляет



$H_4^+(1/p)$ служит как обозначение присутствия молекул дигидрино и молекулярных ионов, таких как эти молекулы дигидрино и молеку-

лярные ионы, сформированные путем дробления соединений водорода с увеличенной энергией связи в масс-спектрометре, как демонстрируется ниже в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектроскопии" и в разделе "Идентификация молекулы дигидрино при помощи масс-спектроскопии".

Молекула дигидрино $H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]$ также реагирует с протоном для образования молекулярного иона тригидрино $H_3^+(1/p)$. Реакция представляет

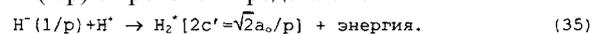


Энергия связи, BE , молекулярного иона тригидрино составляет около

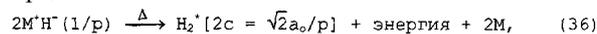
$$BE = 22,6 / (1/p)^2 \text{ эВ}, \quad (34)$$

где p - целое, большее 1, предпочтительно от 2 до 200.

Способ подготовки газа дигидрино из иона гидрино гидрида включает реагирование иона гидрино гидрида, содержащего соединение, с источником протонов. Протонами могут быть, например, протоны кислоты, протоны плазмы газоразрядной ячейки или протоны металлического гидрида. Реакция иона гидрино гидрида $H^+(1/p)$ с протоном представляет

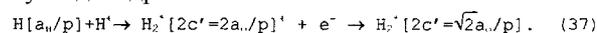


Один путь генерации газа дигидрино из соединения гидрино гидрида осуществляется посредством разложения соединения. Например, гидрино гидрид калия нагревается до тех пор, пока не формируются металл калия и газ дигидрино. Пример реакции термического разложения соединения гидрино гидрида $M^+H(1/p)$ представляет



где M^+ - катион.

Гидрино может реагировать с протоном для образования иона дигидрино, который затем реагирует с электроном для образования молекулы дигидрино.



Энергия реакции атома гидрино с протоном дается отрицательным значением энергии связи иона дигидрино (уравнение (28)). Энергия, даваемая восстановлением иона дигидрино электроном, представляет отрицательную величину первой энергии связи (уравнение (30)). Эти реакции выделяют ультрафиолетовое излучение. UV спектроскопия является средством контроля выделенного излучения.

Реакция подготовки газа дигидрино дается уравнением (37). Источники протонов реагирующего вещества содержат, например, металлический гидрид (например, переходный металл, такой как гидрид никеля) и газоразрядную ячейку. В случае источника протона в виде металлического гидрида атомы гидрино образуются в электролитической ячейке, содержащей электролит катализатора и металлический катод, который формирует гидрид. Проникание атомов гидрино через металлический гидрид,

содержащий протоны, приводит к синтезу дигидринов согласно уравнению (37). Полученный газ гидрино может быть собран от внутренней части откачанного полого катода, который уплотнен на одном конце. Дигидрины, произведенные согласно уравнению (37), диффундируют в полость катода и собираются. Гидрины также диффундируют через катод и реагируют с протонами гидрида катода.

В случае источника протонов с газоразрядной ячейкой гидрины формируются в водородной газоразрядной ячейке, где катализатор присутствует в паровой фазе. Ионизация атомов водорода газоразрядной ячейкой обеспечивает протоны для реагирования с гидринами в газовой фазе при образовании молекул дигидрино согласно уравнению (37). Газ дигидрино может быть очищен путем газовой хроматографии или путем сгорания нормального водорода с рекомбинатором, таким как рекомбинатор CuO.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретения дигидрино приготавливаются из соединений водорода с увеличенной энергией связи путем термического разложения соединения для освобождения газа дигидрино. Дигидрино может быть также приготовлен из соединений водорода с увеличенной энергией связи путем химического разложения соединения. Например, соединение химически разлагается путем реакции с катионом, таким как Li^+ , с NiH_6 для выделения в свободном состоянии газа дигидрино согласно следующим способам: 1) осуществляют цикл работы электролитической ячейки 0,57M K_2CO_3 с никелевыми электродами в течение увеличенного периода времени, такого как один год; 2) делают электролит около 1M в $LiNO_3$ и подкисляют его с HNO_3 ; 3) выпаривают раствор для просушки; 4) нагревают полученную твердую смесь до ее плавления; 5) продолжают подавать тепло до тех пор, пока расплав не станет черным от разложения соединений водорода с увеличенной энергией связи, таких как NiH_6 в NiO , газа дигидрино и гидрино гидрида лития; 6) собирают газ дигидрино и 7) идентифицируют дигидрино такими способами, как газовая хроматография, XPS в газовой фазе или рамановская спектроскопия.

6.1. Идентификация газа дигидрино

Газ дигидрино идентифицируется как более высокая ионизирующая масса в масс-спектрометре. Дигидрино также идентифицируется при помощи масс-спектропии по присутствию пиков $m/e=4$ и $m/e=2$, которые разделяются при низком давлении. Пики газа дигидрино возникают при временах удерживания, отличных от нормального водорода, в процессе газовой хроматографии при криогенных температурах, после прохождения через 100% H_2/O_2 рекомбинатор (например, рекомбинатор CuO). В случае $H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/2]$ газ дигидрино идентифицируется как разделение пика $m/e=2$ в масс-

спектрометре магнитного сектора высокого разрешения, как пик 62,2 эВ в XPS газовой фазы и как пик с 4-кратной вибрационной энергией нормального молекулярного водорода при помощи рамановской спектроскопии. В случае стимулированной рамановской спектроскопии возбуждение лазером YAG используется для наблюдения линий стоксов Рамана и антистоксов из-за вибрации дигидрино $H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/2]$ или $D_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/2]$, который разжигается на этапе спектроскопии с криогенной накачкой. Другой способ идентификации включает выполнение XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) на дигидрино, разжиженном на некотором этапе. Дигидрино могут быть далее идентифицированы при помощи XPS по их характеристическим энергиям связи, приведенным в табл.3, где дигидрино представлен в соединении, содержащем дигидрино и, по меньшей мере, один другой элемент. Дигидрино идентифицируется в разделе "Экспериментальные результаты".

7. Дополнительные соединения водорода с увеличенной энергией связи

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения ионы гидрино гидрида реагируют или связаны с любым положительно заряженным атомом периодической таблицы, таким как щелочь или щелочно-земельный катод или протон. Ионы гидрино гидрида также могут реагировать или быть связанными с любой органической молекулой, неорганической молекулой, соединением, металлом, неметаллом или полупроводником для образования органической молекулы, неорганической молекулы, соединения, металла, неметалла или полупроводника. Дополнительно ионы гидрино гидрида могут реагировать или быть связанными с H_3^+ , $H_3^+(1/p)$, $H_4^+(1/p)$ или молекулярными ионами дигидрино $H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]^+$. Молекулярные ионы дигидрино могут быть связаны с ионами гидрино гидрида, так что энергия связи восстановленного молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино $H_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]$ меньше, чем энергия связи иона гидрино гидрида $H(1/p)$ соединения.

Реагирующие вещества, которые могут реагировать с ионами гидрино гидрида, включают нейтральные атомы, отрицательно и положительно заряженные атомарные и молекулярные ионы и свободные радикалы. В одном предпочтительном варианте для получения соединений, содержащих гидрино гидрид, ионы гидрино гидрида реагируют с металлом. Таким образом, в одном предпочтительном варианте реактора гидрида с электролитической ячейкой гидрино, ион гидрино гидрида или дигидрино, полученные при работе на катоде, реагируют с катодом для образования некоторого соединения и в одном предпочтительном варианте реактора гидрида с газовой ячейкой гидрино, ион гидрино гидрида или дигидрино, полученные

содержать обычный атом водорода; $MSiH_n$ $n=1$ до 6, где M - щелочь или щелочно-земельный катион и H - по меньшей мере один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $MXSiH_n$ $n=1$ до 5, где M -щелочь или щелочно-земельный катион, Si может быть замещен Al , Ni , переходным, внутренним переходным или редкоземельным элементом, X - одиночный отрицательно заряженный анион, такой как ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода или ион нитрата, либо двойной отрицательно заряженный анион, такой как ион карбоната или ион сульфата, и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $MAIH_n$ $n=1$ до 6, где M - щелочь или щелочно-земельный катион и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; MH_n $n=1$ до 6, где M - катион переходного, внутреннего переходного или редкоземельного элемента, такого как никель, и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $MNiH_n$ $n=1$ до 6, где M - щелочной катион, щелочно-земельный катион, кремний или алюминий и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода, а никель может быть замещен другим переходным металлическим, внутренним переходным или редкоземельным катионом; TiH_n $n=1$ до 4, где H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; Al_2H_n $n=1$ до 4, где H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино; $MXAlX'H_n$ $n=1$ до 2, где M - щелочь или щелочно-земельный катион, X и X' - каждый одиночный отрицательно заряженный анион, такой как ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода или ион нитрата, или двойной отрицательно заряженный анион, такой как ион карбоната или ион сульфата, H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода, а другой катион, такой как Si , может замещать Al ; $[KH_mKCO_3]_n$ m, n - целые, где H - по мень-

шей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода; $[KHKOH]_n$ n - целое, где H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода; $[KH_mKNO_3]_n^+ nX^-$ m, n - целые, где X - одиночный отрицательно заряженный анион, такой как ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода или ион нитрата, и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода; $[KHKNO_3]_n$ n - целое, H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода; $[MH_mM'X]_n$ m, n - целые, содержащее нейтральное соединение или анион или катион, где M и M' - каждое щелочь или щелочно-земельный катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион, такой как ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода или ион нитрата, либо двойной отрицательно заряженный анион, такой как ион карбоната или ион сульфата, и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода; $[MH_mM'X']_n^+ nX^-$ m, n - целые, где M и M' - каждый щелочь или щелочно-земельный катион, X и X' - каждый одиночный отрицательно заряженный анион, такой как ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода или ион нитрата, либо двойной отрицательно заряженный анион, такой как ион карбоната или ион сульфата, и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода; и $[MH_mM'X']_n^- nM^{m+}$ m, n - целые, где M, M' и M'' - каждое щелочь или щелочно-земельный катион, X и X' - каждое одиночный отрицательно заряженный анион, такой как ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода или ион нитрата, либо двойной отрицательно заряженный анион, такой как ион карбоната или ион сульфата, и H - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода.

Предпочтительные металлы, содержащие соединения водорода с увеличенной энергией связи (такие как MH_n $n=1$ до 8), включают элементы группы VIB (Cr, Mo, W) и группы IB (Cu, Ag, Au). Соединения полезны для очистки металлов. Очистка достигается посредством образования соединений водорода с увеличенной энергией связи, которые имеют высокое давле-

ние пара. Каждое соединение изолировано криогенной накачкой.

Типовые силаны, силоксаны и силикаты, которые могут образовывать полимеры (вплоть до $MW=100000$ дальтон), каждое имеет уникальные наблюдаемые характеристики, отличные от таких характеристик для соответствующего обычного соединения, где содержание водорода представляет только обычный водород Н. Наблюдаемые характеристики, которые зависят от разновидности водорода с увеличенной энергией связи, включают стехиометрию, стабильность при повышенной температуре и стабильность в воздухе. Типовыми соединениями являются следующие:

M_2SiH_n $n=1$ до 8, где М - щелочь или щелочно-земельный катион (катионы могут быть различными) и Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; Si_2H_n $n=1$ до 8, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; SiH_n $n=1$ до 8, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; Si_nH_{4n} n - целое, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; Si_nH_{3n} n - целое, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $Si_nH_{4n}O_m$ m, n -целые, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $Si_xH_{4x-2y}O_y$ x, y - целые, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $Si_xH_{4x}O_y$ x, y - целые, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $Si_nH_{4n}H_2O$ n -целое, где Н - по меньшей мере, один, из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; Si_nH_{2n+2} n -целое, где Н- по меньшей мере,

один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $Si_xH_{2x+2}O_y$ x, y - целые, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $MSi_{4n}H_{10n}O_n$ n -целое, где М-щелочь или щелочно-земельный катион и Н- по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $MSi_{4n}H_{10n}A_{n+1}$ n -целое, где М-щелочь или щелочно-земельный катион и Н- по меньшей мере один, из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $M_qSi_nH_mO_p$ q, n, m, p - целые, где М - щелочь или щелочно-земельный катион и Н- по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $M_qSi_nH_m$ q, n, m - целые, где М - щелочь или щелочно-земельный катион и Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $Si_nH_mO_p$ n, m, p - целые, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; Si_nH_m n, m - целые, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; SiO_2H_n $n=1$ до 6, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; $MSiO_2H_n$ $n=1$ до 6, где М - щелочь или щелочно-земельный катион и Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; MSi_2H_n $n=1$ до 14, где М - щелочь или щелочно-земельный катион и Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; M_2SiH_n $n=1$ до 8, где М - щелочь или щелочно-земельный катион и Н - по меньшей мере,

один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода; и полиалкилсилоксан, где Н - по меньшей мере, один из иона гидрино гидрида, атома гидрино, молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино и может далее содержать обычный атом водорода или обычную молекулу водорода.

В предпочтительном варианте сверхпроводника уменьшенных размеров согласно изобретению гидрино, дигидрино и/или ион гидрида реагирует или связан с источником электронов. Источником электронов может быть любой положительно заряженный атом периодической таблицы, такой как щелочь, щелочно-земельный элемент, переходный металл, внутренний переходный металл, редкоземельный элемент, лантанид или катион актинида, для формирования структуры, описываемой решеткой, приведенной в публикации '96 Mills GUT (с.255-264, которые используются здесь в качестве ссылки).

Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут быть окисированы или восстановлены для образования таких дополнительных соединений путем приложения напряжения к батарее, описываемой в разделе "Батарея с гидрино гидридом". Дополнительные соединения могут быть образованы через полуреакции катода и/или анода.

Альтернативно соединения водорода с увеличенной энергией связи могут быть образованы путем реагирования атомов гидрино, по меньшей мере, от одной электролитической ячейки, газоразрядной ячейки или ячейки с плазменной горелкой с кремнием для образования завершеного кремния, такого как атом гидрино в зависимости от кремния, завершеного водородом. Например, кремний помещается в ячейку, так что гидрино, произведенный в ней, реагирует с кремнием для формирования завершеного кремния-разновидности водорода с увеличенной энергией связи. Разновидность, такая как завершеное соединение кремния, может служить в качестве маскирующего реагента для производства твердотельных электрических схем.

Другим применением соединений водорода с увеличенной энергией связи является их использование в качестве легирующих примесей или легирующей компоненты при производстве легированных полупроводников, каждый из которых имеет измененную запрещенную зону относительно исходного материала. Например, исходным материалом может быть обычный полупроводник, обычный легированный полупроводник или обычная легирующая примесь, такая как кремний, германий, элементы III группы, элементы IV группы или элементы V группы. В предпочтительном варианте легированного полупроводника легирующей

примесью или легирующей компонентой является ион гидрино гидрида. Материалы, такие как кремний, могут быть легированы ионами гидрино гидрида путем ионной имплантации, эпитаксии или вакуумного осаждения для формирования лучшего легированного полупроводника. Устройство и способы ионной имплантации, эпитаксии и вакуумного осаждения, такие как используемые специалистами данной области техники, описаны в следующих работах, используемых здесь в качестве ссылок: Fadei Komarov, Модификация металлов ионным пучком, Gordon and Breach Science Publishers, Филадельфия, 1992, особенно с.1-37; Emanuele Rimini, Ионная имплантация: Базовые основы для производства приборов, Kluwer Academic Publishers, Бостон, 1995, особенно с.с.33-252, 315-348, 173-212; J.F.Ziegler, (редактор), Наука и техника ионной имплантации, второе издание. Academic Press, Inc., Бостон, 1988, особенно с.219-377. Ион гидрино гидрида ($H^-(n=1/p)$, где р-целое) со специфичным значением р может быть выбран для обеспечения желательного свойства, такого как легирование со слежением за запрещенной зоной.

Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут реагировать с материалом термоэлектрического катода для понижения энергии Ферми материала. Это обеспечивает термоэлектрический генератор с более высоким напряжением, чем генератор из нелегированного исходного материала. Например, исходным материалом является вольфрам, молибден или их окислы. В предпочтительном варианте легированного термоэлектрического катода легирующей примесью является ион гидрино гидрида. Материалы, такие как металлы, могут быть легированы ионами гидрино гидрида путем ионной имплантации, эпитаксии или вакуумного осаждения для формирования наилучшего термоэлектрического катода. Устройство и способы ионной имплантации, эпитаксии и вакуумного осаждения, такие как используемые специалистами данной области техники, описаны в следующих работах, используемых здесь в качестве ссылок: Fadei Komarov, Модификация металлов ионным пучком, Gordon and Breach Science Publishers, Филадельфия, 1992, особенно с.1-37; Emanuele Rimini, Ионная имплантация: Базовые основы для производства приборов, Kluwer Academic Publishers, Бостон, 1995, особенно с.с.33-252, 315-348, 173-212; J.F.Ziegler, (редактор). Наука и техника ионной имплантации, второе издание. Academic Press, Inc., Бостон, 1988, особенно с.219-377.

8. Газопоглотитель гидрино гидрида

Каждый реактор согласно изобретению содержит источник атомарного водорода; по меньшей мере, один твердый, расплавленный, жидкий или газообразный катализатор; и источник электронов. Реактор может далее содержать газопоглотитель, который функционирует как

рафинирующая добавка для предотвращения реагирования атомов гидрино гидрида с компонентами ячейки при образовании соединений гидрино гидрида. Газопоглотитель может быть также использован для реверсирования реакции между гидринами и компонентами ячейки при образовании соединения гидрино гидрида, содержащего катион замещения иона гидрино гидрида.

Газопоглотитель может содержать металл с низкой работой выхода, такой как щелочь или щелочно-земельный металл. Газопоглотитель может альтернативно содержать источник электронов и катионов. Например, источником электронов или катионов могут быть (1) плазма разрядной ячейки или ячейки с плазменной горелкой, обеспечивающая электроны и протоны; (2) металлический гидрид, такой как переходный гидрид или гидрид инертного элемента, обеспечивающий электроны и протоны; или (3) кислота, обеспечивающая протоны.

В другом предпочтительном варианте газопоглотителя компоненты ячейки содержат металл, который регенерируется при высокой температуре путем электролиза или плазменного травления, либо металл имеет высокую работу выхода и устойчив к реакции с гидрино для формирования в противном случае соединения гидрино гидрида.

В еще одном предпочтительном варианте газопоглотителя ячейка содержит материал, который реагирует с гидрино или ионом гидрино гидрида для формирования композиции вещества, которая приемлема или превосходит исходный материал как компоненту ячейки (например, более упругую с более длительным функциональным сроком службы). Например, ячейка реактора гидрино гидрида может содержать, путем футеровки или покрытия, по меньшей мере, один из следующих материалов: 1) материал, который устойчив к окислению, такой как описанные здесь соединения; 2) материал, который окислен гидрино, так что формируется защитный слой (например, слой, непроницаемый для анионов, который предотвращает дальнейшее окисление); или 3) материал, который формирует защитный слой, механически стабильный, нерастворимый в материале катализа, не диффундирующий в материал катализа и/или не испаряемый при рабочей температуре ячейки реактора гидрино гидрида.

Металлические соединения водорода с увеличенной энергией связи, такие как NiH_n и WH_n , где n -целое, формируются при работе реактора гидрино гидрида, как описано ниже в разделе "Экспериментальные результаты". В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения газопоглотитель содержит металл, такой как никель или вольфрам, который формирует упомянутые соединения, разлагаемые для восстановления металлической поверхности требуемой компоненты реактора гидрино

гидрида (например, стенки ячейки или диссоциатора водорода). Например, ячейка реактора гидрино гидрида содержит металл, кварц или керамику, которая металлизирована, к примеру, при вакуумном осаждении. В этом случае ячейка содержит газопоглотитель.

В том случае, когда соединения водорода с увеличенной энергией связи имеют более низкое давление пара, чем катализатор, газопоглотителем может быть криогенная ловушка, связанная с ячейкой. Криогенная ловушка конденсирует соединения водорода с увеличенной энергией связи, когда газопоглотитель поддерживается при температуре, промежуточной между температурой ячейки и температурой резервуара катализатора. В криогенной ловушке присутствует малая конденсация катализатора или она отсутствует. Типовой газопоглотитель, содержащий криогенную ловушку 255 реактора гидрида с газовой ячейкой, показан на фиг. 3.

В том случае, когда соединения водорода с увеличенной энергией связи имеют более высокое давление паров, чем катализатор, ячейка обладает нагретым резервуаром катализатора, связанным с ней. Резервуар обеспечивает испаренный катализатор для ячейки. Периодически резервуар катализатора поддерживается при температуре, которая вызывает конденсацию катализатора с малой конденсацией или отсутствием таковой для соединений водорода с увеличенной энергией связи. Соединения водорода с увеличенной энергией связи поддерживаются в газовой фазе при повышенной температуре ячейки и удаляются насосом, таким как вакуум-насос или криогенный насос. Типовой насос 256 реактора гидрида с газовой ячейкой показан на фиг. 3.

Газопоглотитель может быть использован с реактором гидрино гидрида с газовой ячейкой для получения химического реактора непрерывного действия при производстве соединений водорода с увеличенной энергией связи. Соединения водорода с увеличенной энергией связи, таким образом полученные в реакторе, могут иметь более высокое давление пара, чем катализатор. В таком случае ячейка обладает нагретым резервуаром катализатора, который непрерывно обеспечивает испаренный катализатор для ячейки. Соединения и катализатор в процессе работы непрерывно криогенно накачиваются к газопоглотителю. Криогенно накачанный материал собирается и соединения водорода с увеличенной энергией связи очищаются от катализатора описанными здесь способами.

Как показано выше, ион гидрино гидрида может быть связан с катионом непарных электронов, таким как переходный или редкоземельный катион, для формирования параметрического или ферромагнитного соединения. В одном предпочтительном варианте реактора гидрида с газовой ячейкой газопоглотитель гидрино гидрида содержит магнит, тем самым маг-

нитное соединение гидрино гидрида удаляется из газовой фазы путем прилипания к магнитному газопоглотителю.

Электрон иона гидрино гидрида может быть удален при помощи атома гидрино с более высоким уровнем энергии связи, чем у гидрино с ионизированным продуктом. Ионизированный ион гидрино гидрида далее может подвергаться катализу и диспропорционализации для освобождения дополнительной энергии. Вообще продукты иона гидрино гидрида имеют тенденцию к самому стабильному гидрино гидриду, иону $H(n=1/16)$. Путем удаления или добавления соединений гидрино гидрида могут контролироваться мощность и энергия, произведенные ячейкой. Соответственно газопоглотитель имеет форму регулятора давления пара соединений гидрино гидрида для контроля мощности или энергии, произведенной ячейкой. Такой регулятор давления пара соединения гидрино гидрида содержит насос, где давление пара определяется скоростью накачки. Регулятор давления пара соединения гидрино гидрида также может содержать криогенную ловушку, когда температура криогенной ловушки определяет давление пара соединения гидрино гидрида. Дальнейший предпочтительный вариант регулятора давления пара соединения гидрино гидрида содержит средства ограничения потока к криогенной ловушке постоянной температуры, где скорость потока к ловушке определяет давление пара соединения гидрино гидрида в установившемся состоянии. Типовые средства ограничения потока предусматривают регулируемые кварцевые, циркониевые или вольфрамовые пробки. Пробка 40, показанная на фиг. 4, может быть проницаемой для водорода как источник молекулярного или атомарного водорода.

9. Топливная ячейка с гидрино гидридом

Как продукт полуреакции катода топливной ячейки или батареи, ион гидрино гидрида с крайней стабильностью представляет существенное улучшение по сравнению с продуктами обычного катода существующих батарей и топливных ячеек. Это обусловлено значительно большей энергией, освобождаемой реакцией гидрино гидрида по уравнению (8).

Топливная ячейка 400 согласно изобретению, показанная на фиг. 9, содержит источник 430 окислителя, катод 405 в катодном пространстве 401, связанный с источником 430 окислителя, анод 410 в анодном пространстве 402, солевой мостик 420, создающий цепь между катодным пространством 401 и анодным пространством 402, и электрическую нагрузку 425. Окислителем могут быть гидрины от источника 430 окислителя.

Гидрины реагируют для формирования ионов гидрино гидрида в форме полуреакции катода (уравнение (38)). Соединения водорода с увеличенной энергией связи могут обеспечивать гидрины. Гидрины могут поступать к катоду от

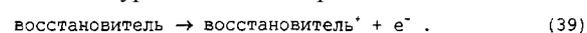
источника 430 окислителя путем термического или химического разложения соединений водорода с увеличенной энергией связи. Гидрины могут быть получены путем реакции соединения водорода с увеличенной энергией связи с элементом, который замещает разновидность водорода с увеличенной энергией связи в соединении. Альтернативно источником 430 окислителя может быть реактор гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой или плазменной горелкой согласно изобретению. Альтернативный окислитель топливной ячейки 400 содержит соединения водорода с увеличенной энергией связи. Например, в качестве окислителя может служить катион M^{n+} (где n - целое), связанный с ионом гидрино гидрида, так что энергия связи катиона или атома $M^{(n-1)+}$ меньше энергии связи иона гидрино гидрида $H(1/p)$. Источником 430 окислителя, таким как $M^{n+}H(1/p)_n$, может быть реактор гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой или плазменной горелкой согласно изобретению.

В другом предпочтительном варианте топливной ячейки источник 430 гидрино связан с сосудом 400 через проход 460 гидрино. Источником 430 гидрино является ячейка, производящая гидрино, согласно изобретению, т.е. электролитическая ячейка, газовая ячейка, газоразрядная ячейка или ячейка с плазменной горелкой. Гидрины поступают через проход 460.

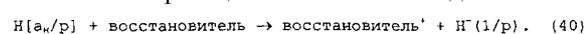
Введенные гидрины, $H[a_n/p]$, реагируют с электронами на катоде 405 топливной ячейки для образования ионов гидрино гидрида, $H(1/p)$. Восстановитель реагирует с анодом 410 для подачи электронов в поток через нагрузку 425 к катоду 405 и подходящий катион завершает цепь путем миграции от анодного пространства 402 к катодному пространству 401 через солевой мостик 420. Альтернативно подходящий анион, такой как ион гидрино гидрида, завершает цепь путем миграции от катодного пространства 401 к анодному пространству 402 через солевой мостик 420. Восстановителем может быть любой электрохимический восстановитель, такой как цинк. В одном предпочтительном варианте восстановитель имеет высокий потенциал окисления и катодом может быть медь. Полуреакция катода ячейки представляет



Полуреакция анода представляет



Полная реакция ячейки имеет вид



В одном предпочтительном варианте топливной ячейки катодное пространство 401 функционирует как катод. В таком примере катодом может служить газопоглотитель гидрино.

10. Батарея с гидрино гидридом

Батарея согласно изобретению показана на фиг. 9А. В батарее 400' соединения водорода с

увеличенной энергией связи являются окислителями; они содержат окислитель полуреакции катода батареи. Окислителем может быть, например, соединение водорода с увеличенной энергией связи, содержащее молекулярный ион дигидрино, связанный с ионом гидрино гидрида, так что энергия связи восстановленного молекулярного иона дигидрино, молекулы дигидрино $H_2^+[2c'=\sqrt{2}a_0/p]$, меньше энергии связи иона гидрино гидрида $H(1/p')$. Одним таким окислителем является соединение $H_2^+[2c'=\sqrt{2}a_0/p]^+ H(1/p')$, где p молекулярного иона дигидрино равно 2 и p' иона гидрино гидрида равно 13, 14, 15, 16, 17, 18 или 19.

Альтернативным окислителем может быть соединение, содержащее катион M^{n+} (где n - целое), связанный с ионом гидрино гидрида, так что энергия связи катиона или атома $M^{(n-1)+}$ меньше энергии связи иона гидрино гидрида $H(1/p)$. Катионы могут быть выбраны из тех, которые приведены в табл. 2-1 "Энергии ионизации элементов (эВ)" [R.L.DeKock, H.B.Gray, Химическая структура и связывание, The Benjamin Gummings Publishing Company, Menlo Park, Калифорния, 1980, с.76-77], используемой здесь в качестве ссылки, так что n -ая энергия ионизации IP_n для формирования катиона M^{n+} из $M^{(n-1)+}$ (где n - целое) меньше энергии связи иона гидрино гидрида $H(1/p)$. Альтернативно ион гидрино гидрида может быть выбран для данного катиона, так что ион гидрино гидрида не окислен катионом. Таким образом, окислитель $M^{n+}H(1/p)_n$ содержит катион M^{n+} , где n - целое, и ион гидрино гидрида $H(1/p)$, где p - целое, большее 1, т.е. выбран таким образом, что его энергия связи превышает ее для $M^{(n-1)+}$. Например, в случае $He^{2+}(H(1/p))_2$ или $Fe^{4+}(H(1/p))_4$ значение p иона гидрино гидрида может быть от 11 до 20, поскольку энергия связи He^+ и Fe^{3+} составляет 54,4 эВ и 54,8 эВ соответственно. Таким образом, в случае $He^{2+}(H(1/p))_2$ ион гидрида выбирается так, чтобы иметь большую энергию связи, чем He^+ (54,4 эВ). В случае $Fe^{4+}(H(1/p))_4$ ион гидрида выбирается так, чтобы иметь большую энергию связи, чем Fe^{3+} (54,8 эВ). Путем выбора стабильного соединения катион-анион гидрино гидрида создан окислитель батареи, где потенциал восстановления определяется энергиями связи катиона и аниона окислителя.

В другом предпочтительном варианте батареи ионы гидрино гидрида завершают цепь при работе батареи путем миграции от катодного пространства 401' к анодному пространству 402' через солевой мостик 420'. Мостик может содержать, например, проводящую анионы мембрану и/или проводник анионов. Солевой мостик может быть сформирован из цеолита, борида лантанида (такого как MV_6 , где M - лантанид) или щелочно-земельного борида (такого как MV_6 , где M - щелочно-земельный элемент), который выбирается как проводник

анионов с учетом малого размера аниона гидрино гидрида.

Батарея по выбору делается перезаряжаемой. Согласно предпочтительному варианту перезаряжаемой батареи катодное пространство 401' содержит восстановленный окислитель, а анодное пространство - окисленный восстановитель. Батарея далее содержит ион, который мигрирует для завершения цепи. Для создания батареи, подлежащей перезарядке, окислитель, содержащий соединения водорода с увеличенной энергией связи, должен быть способен к генерации путем приложения требуемого напряжения к батарее при получении желаемого окислителя. Представительное требуемое напряжение составляет примерно от одного вольта до 100 вольт. Окислитель $M^{n+}H(1/p)_n$ содержит требуемый катион, образованный при требуемом напряжении, выбранном так, что энергия n -ой ионизации IP_n для получения катиона M^{n+} из $M^{(n-1)+}$, где n - целое, меньше энергии связи иона гидрино гидрида $H(1/p)$, где p - целое, большее 1.

Согласно другому предпочтительному варианту перезаряжаемой батареи окисленный восстановитель содержит источник ионов гидрино гидрида, таких как соединения водорода с увеличенной энергией связи. Приложение требуемого напряжения окисляет восстановленный окислитель до желательного состояния окисления при получении окислителя батареи и восстанавливает окисленный восстановитель до желательного состояния окисления при получении восстановителя. Ионы гидрино гидрида завершают цепь путем миграции от анодного пространства 402' до катодного пространства 401' через солевой мостик 420'. Солевой мостик 420' может быть сформирован при помощи мембраны, проводящей анионы, или проводника анионов. Восстановленным окислителем может быть, например, металл железа, а окисленным восстановителем, имеющим источник ионов гидрино гидрида, может быть, например, гидрино гидрид калия ($K^+H(1/p)$). Приложение требуемого напряжения окисляет восстановленный окислитель (Fe) до желательного состояния окисления (Fe^{4+}) для получения окислителя ($Fe^{4+}(H(1/p))_4$, где p иона гидрино гидрида - целое от 11 до 20). Приложение требуемого напряжения также восстанавливает окисленный восстановитель (K^+) до желательного состояния окисления (K) для получения восстановителя (металла калия). Ионы гидрино гидрида завершают цепь путем миграции от анодного пространства 402' к катодному пространству 401' через солевой мостик 420'.

В предпочтительном варианте батареи восстановитель содержит источник протонов, где протоны организуют цепь путем миграции от анодного пространства 402' к катодному пространству 401' через солевой мостик 420'. Солевым мостиком может быть мембрана, проводящая протоны, и/или проводник протонов, такой

как твердотельные проводники протонов типа перовскита на основе SrCeO_3 , такого как $\text{SrCe}_{0,9}\text{Y}_{0,08}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{2,97}$ и $\text{SrCeO}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_3$ -альфа. Источники протонов включают соединения, содержащие атомы водорода, молекулы и/или протоны, такие как соединения водорода с увеличенной энергией связи, воду, молекулярный водород, гидроокись, обычный ион гидрида, гидроокись аммония и HX , где X - ион галогена. Например, окисление содержащего восстановитель источника протонов производит протоны и газ, который может быть отведен при работе батареи.

В другом предпочтительном варианте перезаряжаемой батареи приложение напряжения окисляет восстановленный окислитель до желательного состояния окисления для получения окислителя и восстанавливает окисленный восстановитель до желательного состояния для получения восстановителя. Протоны организуют цепь путем миграции от анодного пространства 402' к катодному пространству 401' через солевой мостик 420', такой как проводящая протоны мембрана и/или проводник протонов.

В предпочтительном варианте батареи окислитель и/или восстановитель расплавлены теплом от внутреннего сопротивления батареи или внешнего нагревателя 450'. Ионы гидрино гидрида и/или протоны расплавленных реагирующих веществ батареи организуют цепь путем миграции через солевой мостик 420'.

В другом предпочтительном варианте батареи катодное пространство 401' и/или катод 405' могут быть сформированы путем вутеровки или покрытия, по меньшей мере, одним из следующего 1) материалом, который устойчив к окислению, таким как соединения водорода с увеличенной энергией связи; 2) материалом, который окислен при помощи окислителя, так что сформирован защитный слой, например, непроницаемый для анионов слой, предотвращающий дальнейшее окисление, где катодный слой является электропроводным; 3) материалом, образующим защитный слой, который механически стабилен, нерастворим в материале окислителя и/или не диффундирует в материал окислителя, где катодный слой является электропроводным.

Для предотвращения коррозии соединения водорода с увеличенной энергией связи, содержащие окислитель, могут быть взвешены в вакууме и/или могут быть магнитно либо электростатически взвешены, так что окислитель не окисляет катодное пространство 401'. Альтернативно окислитель может быть взвешен и/или электрически изолирован от цепи, когда эта цепь нежелательна. Окислитель может быть изолирован от стенки катодного пространства конденсатором или изолятором.

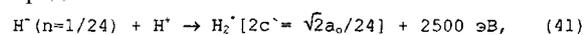
Ион гидрино гидрида может быть регенирирован приведенными здесь способами очистки и использован в повторном цикле.

В предпочтительном варианте батареи катодное пространство 401' функционирует как катод.

Батарея повышенного напряжения содержит целое число n упомянутых батарейных ячеек последовательно, где напряжение последовательных составных ячеек составляет около $n \times 60$ вольт.

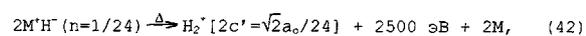
11. Взрывчатое вещество и ракетное топливо с гидрино гидридом

Уравнение (7) предсказывает, что стабильный ион гидрино гидрида будет образовываться для параметра $p \leq 24$. Энергия, освобожденная от восстановления атомов гидрино для образования иона гидрино гидрида, проходит через максимум, принимая во внимание, что амплитуда общей энергии молекулы дигидрино (уравнение (24)) непрерывно возрастает как функция p . Таким образом, когда p достигает 24, реакция $\text{H}(n=1/p)$ для образования $\text{H}_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]$ путем реагирования с протоном имеет низкую энергию активации и освобождает тысячекратную энергию типовой химической реакции. Реакция $2\text{H}(n=1/p)$ для образования $\text{H}_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/p]$ может также возникать путем термического разложения (уравнение(36)) соединения гидрино гидрида. Например, реакция иона гидрино гидрида $\text{H}(n=1/24)$ (имеющего энергию связи около 0,6535 эВ) с протоном для образования молекулы дигидрино $\text{H}_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/24]$ (имеющей первую энергию связи около 8,928 эВ) и энергии представляет



где энергия реакции - сумма уравнений (7) и (24) (которая представляет общую энергию дигидрино продукта минус общая энергия иона гидрино гидрида реагирующего вещества).

Как дальнейший пример, реакция термического разложения $\text{H}(1/24)$ для образования молекулы дигидрино $\text{H}_2^*[2c'=\sqrt{2}a_0/24]$ представляет



где M^+ - катион иона гидрино гидрида, M - восстановленный катион и энергия реакции - по существу удвоенная сумма уравнений (7) и (24) (которая представляет общую энергию дигидрино продукта минус общая энергия двух ионов гидрино дигидрида реагирующего вещества).

Одно применение соединения гидрино гидрида представляет взрывчатое вещество. Ион гидрино гидрида соединения реагирует с протоном для образования дигидрино (уравнение (41)). Альтернативно соединение гидрино гидрида разлагается для образования дигидрино (например, уравнение (42)). Эти реакции освобождают взрывную мощность.

В протонной взрывной реакции используется источник протонов, такой как кислота (HF , H_2SO_4 или HNO_3) или сверхкислота ($\text{HF} + \text{SbF}_5$; $\text{HCl} + \text{Al}_2\text{Cl}_6$; $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F} + \text{SbF}_5$; или $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2(\text{g})$). Взрыв инициируется быстрым смешиванием.

ванием соединения, содержащего ион гидрино гидроксида, с кислотой или сверхкислотой. Быстрое смешивание может достигаться путем детонации обычного взрывчатого вещества в непосредственной близости от соединения гидрино гидроксида.

При быстром термическом разложении соединения гидрино гидроксида для выполнения взрывной реакции разложение может быть вызвано путем детонации обычного взрывчатого вещества в непосредственной близости от соединения гидрино гидроксида либо путем ударного нагревания соединения гидрино гидроксида. Например, пуля может сталкиваться с соединением гидрино гидроксида, которое детонирует при ударе за счет ударного нагревания.

В одном предпочтительном варианте катионом иона гидрино гидроксида во взрывчатом веществе является ион лития (Li^+) из-за его малой массы.

Другим применением соединений гидрино гидроксида является твердое, жидкое или газообразное ракетное топливо. Мощность ракетного топлива обеспечивается путем реакции иона гидрино гидроксида с протоном для образования дигидрино (уравнение (41)) или путем термического разложения соединений гидрино гидроксида для образования дигидрино (например, уравнение (42)). В первом случае источник протонов инициирует реакцию ракетного топлива путем эффективного смешивания соединения, содержащего ион гидрино гидроксида, с источником протонов. Смешивание может быть выполнено путем инициирования обычной реакции ракетного топлива. В последнем случае реакция ракетного топлива включает быстрое термическое разложение соединения, содержащего гидрино гидрид, или соединений водорода с увеличенной энергией связи. Термическое разложение может вызываться инициализацией обычной реакции ракетного топлива или путем ударного нагревания. В одном предпочтительном варианте ракетного топлива катионом иона гидрино гидроксида является ион лития (Li^+) из-за его малой массы.

Одним способом изолирования и очистки соединения, содержащего ион гидрино гидроксида со специфическим значением p уравнения (7), является использование различного электронного средства различных атомов гидрино. На первом этапе атомы гидрино реагируют с композицией вещества, такого как металл, отличный от щелочи или щелочно-земельного металла, что восстанавливает все атомы гидрино, образующие стабильные ионы гидроксида, за исключением тех, которые не реагируют с $\text{H}[a_n/p]$, для образования $\text{H}(n=1/p)$ при данном p , где p -целое, поскольку работа выхода композиции вещества слишком велика или свободная энергия положительна.

На втором этапе не реагирующие атомы гидрино собираются и вступают в реакцию с

источником электронов, таким как плазма либо щелочь или щелочно-земельный металл, для формирования $\text{H}(n=1/p)$, включая $\text{H}(n=1/24)$, где атомы гидрино с более высоким целым p уравнения (7) являются не реагирующими, поскольку они не формируют стабильных ионов гидрино гидроксида. Например, атомарный пучок гидринов на первом этапе проходит в сосуд, содержащий вольфрам, и обеспечивает ионы гидрино гидроксида с $p \leq 23$, а не реагирующие гидрины, имеющие p , большее 23, используются для второго этапа. На втором этапе, только для $p=24$, формируется стабильный щелочной или щелочно-земельный гидрид. Ион гидроксида $\text{H}(n=1/p)$, включая $\text{H}(n=1/24)$, собирается как некоторое соединение способами, описанными здесь в разделе "Реактор гидрино гидроксида".

Другой стратегией изолирования и очистки соединения, содержащего ион гидрино гидроксида со специфическим значением p по уравнению (7), являются спектроскопические способы ионного циклотронного резонанса. В одном предпочтительном варианте ион гидрино гидроксида с желательным значением p по уравнению (7) захватывается в приборе ионного циклотронного резонанса и его циклотронная частота возбуждается для выброса иона таким образом, чтобы он мог быть собран.

12. Дополнительные катализаторы

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления изобретения обеспечены катализаторы, которые реагируют с обычными ионами гидроксида и ионами гидрино гидроксида для образования ионов гидроксида с увеличенной энергией связи.

Кроме того, созданы катализаторы, которые реагируют с двухэлектронными атомами или ионами для образования двухэлектронных атомов или ионов с увеличенной энергией связи. Также созданы катализаторы, которые реагируют с трехэлектронными атомами или ионами для образования трехэлектронных атомов или ионов с увеличенной энергией связи. Во всех случаях реактор содержит твердый, расплавленный, жидкий или газообразный катализатор; сосуд с ионом гидроксида реагирующего вещества либо двух- или трехэлектронным атомом или ионом; и катализатор. Катализ возникает путем реакции реагирующего вещества с катализатором. Ионами гидроксида с увеличенной энергией связи являются ионы гидрино гидроксида, как они определены выше. Двух- и трехэлектронными атомами и ионами с увеличенной энергией связи являются ионы, имеющие более высокую энергию связи, чем известные соответствующие атомарные или ионные разновидности.

Ион гидрино гидроксида $\text{H}(1/p)$ с желательным p может быть синтезирован путем восстановления соответствующего гидрино согласно уравнению (8). Альтернативно ион гидрино гидроксида может быть катализирован для созда-

ния перехода к состоянию с увеличенной энергией связи при получении желательного иона гидрино гидрида. Такой катализатор имеет чистую энтальпию, эквивалентную примерно разнице в энергиях связи продукта и ионов гидрино гидрида реагирующего вещества, каждая из которых дается уравнением (7). Например, катализатор для реакции



где p и m -целые, имеет энтальпию около

$$\text{Энергия связи } \text{H}^-(1/p+m) - \text{Энергия связи } \text{H}^-(1/p), \quad (44)$$

где каждая энергия связи дается уравнением (7). Другой катализатор имеет чистую энтальпию, эквивалентную амплитуде первоначального увеличения потенциальной энергии иона гидрино гидрида реагирующего вещества, соответствующей увеличению его центрального поля на целое m . Например, катализатор для реакции

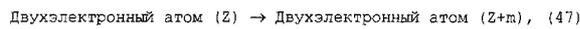


где p и m -целые, имеет энтальпию около

$$\frac{2(p+m)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (46)$$

где π - пи, e - элементарный заряд, ϵ_0 - проницаемость вакуума и r - радиус $\text{H}^-(1/p)$, даваемый уравнением (21).

Катализатор для перехода любого атома, иона, молекулы или молекулярного иона в состояние с увеличенной энергией связи имеет чистую энтальпию, эквивалентную амплитуде первоначального увеличения потенциальной энергии реагирующего вещества, соответствующей увеличению его центрального поля на целое m . Например, катализатор для реакции любого двухэлектронного атома с $Z \geq 2$ до состояния с увеличенной энергией связи, имеющего окончательное центральное поле, которое возрастает на m , даваемое как



где Z -число протонов атома и m -целое, имеет энтальпию около

$$\frac{2(Z-1+m)e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (48)$$

где r -радиус двухэлектронного атома, даваемый уравнением (7.19) публикации '96 Mills GUT. Радиус составляет

$$r = a_0 \left(\frac{1}{Z-1} - \frac{\sqrt{3/4}}{Z(Z-1)} \right) \quad (49)$$

где a_0 -радиус Бора. Катализатор для реакции лития до состояния с увеличенной энергией связи, имеющего окончательное центральное поле, которое увеличено на m , имеет энтальпию около

$$\frac{(Z-2+m)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_3} \quad (50)$$

r_3 - радиус третьего электрона лития, даваемый уравнением (10.13) публикации '96 Mills GUT. Радиус составляет

$$r_3 = \frac{a_0}{4} \left(\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{3/4}}{6} \right) \quad (51)$$

$$r_3 = 2,5559 a_0.$$

Катализатор для реакции любого трехэлектронного атома, имеющего $Z > 3$, до состояния с увеличенной энергией связи, имеющего окончательное центральное поле, которое возрастает на m , имеет энтальпию около

$$\frac{(Z-2+m)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_3} \quad (52)$$

где r_3 -радиус третьего электрона трехэлектронного атома, даваемый уравнением (10.37) публикации '96 Mills GUT. Радиус составляет

$$r_3 = \frac{a_0 \left[1 + \frac{Z-3}{Z-2} \frac{5}{r_1} \sqrt{\frac{3}{4}} \right]}{\left[(Z-2) - \frac{\sqrt{3/4}}{4r_1} \right]}, \quad r_1 \text{ в единицах } a_0, \quad (53)$$

где r_1 -радиус электрона один и электрона два, даваемый уравнением (49).

13. Экспериментальные результаты

13.1. Идентификация гидринов, дигидринов и ионов гидрино гидрида при помощи XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии).

XPS способна измерять энергию связи, E_b , каждого электрона атома. Источник протона с энергией E используется для ионизации электронов от образца. Ионизированные электроны излучаются с энергией $E_{kinetic}$:

$$E_{kinetic} = E_{hv} - E_b - E_r, \quad (54)$$

где E_r - пренебрежимо малая энергия отдачи. Кинетические энергии излученных электронов измеряются путем измерения напряженностей магнитного поля, необходимых для попадания их в детектор. $E_{kinetic}$ и E_{hv} экспериментально известны и используются для вычисления E_b , энергии связи каждого атома. Таким образом, XPS несомненно идентифицирует атом.

Соединения водорода с увеличенной энергией связи приводятся в разделе "Дополнительные соединения с увеличенной энергией связи". Энергии связи различных ионов гидрино гидрида и гидринов могут быть получены согласно уравнению (7) и уравнению (1) соответственно. XPS используется для подтверждения получения ионов гидрино гидрида с $n=1/2$ до $n=1/16$, $E_b=3$ эВ до 73 эВ, гидринов с $n=1/2$ до $1/4$, $E_b=54,4$ эВ до 217,6 эВ и молекул дигидрино с $n=1/2$ до $n=1/4$, $E_b=62,3$ эВ до 248 эВ. В случае атомов гидрино и молекул дигидрино этот диапазон представляет самую низкую амплитуду по энергии. Пики в этом диапазоне предсказаны как наиболее многочисленными. В случае иона гидрино гидрида $n=1/16$ представляет самый стабильный ион гидрино гидрида. Таким образом, XPS энергетического диапазона $E_b=3$ эВ до 73 эВ детектирует эти состояния. XPS представлена на поверхности без фоновой интерференции этих пиков катодом. Углерод имеет по сути нулевой фон от 0 эВ до 287 эВ, как показано на фиг. 10. Таким образом, в случае углеродного катода интерференция отсутствовала в пиках иона гидрино гидрида $n=1/2$ до $n=1/16$, гидрино $n=1/2$ до $n=1/4$ и дигидрино $n=1/2$ до $n=1/4$.

Энергии связи иона гидрино гидрида согласно уравнению (7) приведены в табл.1, энергии связи гидрино согласно уравнению (1) - в табл.2 и молекулярные энергии связи дигидрино согласно уравнению (31) - в табл.3.

Таблица 2. Представительная энергия связи атома гидрино как функция n, уравнение (1)

n	E_b (эВ)
1	13,6
1/2	54,4
1/3	122,4
1/4	217,6

Таблица 3. Представительная энергия связи молекулы дигидрино как функция n, уравнение (31)

n	E_b (эВ)
1	15,46
1/2	62,3
1/3	139,5
1/4	248

13.1.1. Экспериментальный способ идентификации атома гидрино и молекулы дигидрино при помощи XPS

Серии анализов XPS проводились на углеродном катоде, используемом в электролизе водного карбоната калия. Центром Зетлемойера (Zettlemoyer) по изучению поверхностей, Лабораторией Синклар (Sinclair) университета Лейхгайта (Lehigh) при идентификации пиков энергии связи гидрино и дигидрино, где образец тщательно промывается для удаления растворимых в воде соединений гидрино гидрида. Высококачественный спектр наблюдается в диапазоне энергии связи от 300 до 0 эВ. Эта энергетическая область полностью охватывает область с 2р, а также область вокруг 55 эВ, которая представляет приблизительное положение энергии связи $H(n=1/2)$, 54,4 эВ, область вокруг 123 эВ, которая представляет примерное положение энергии связи $H(n=1/3)$, 122,4 эВ, область вокруг 218 эВ, которая представляет примерное положение энергии связи $H(n=1/4)$, 217,6 эВ, область вокруг 63 эВ, которая представляет приблизительное положение энергии связи молекулы дигидрино $H_2^*[n=1/2; 2c'=\sqrt{2}a_0/2]$, 62,3 эВ, область вокруг 140 эВ, которая представляет примерное положение энергии связи молекулы дигидрино $H_2^*[n=1/3; 2c'=\sqrt{2}a_0/3]$, 139,5 эВ, и область вокруг 250 эВ, которая представляет примерное положение энергии связи молекулы дигидрино $H_2^*[n=1/4; 2c'=\sqrt{2}a_0/4]$, 248 эВ.

Образец #1. Катод и анод каждый содержит стекловидный углеродный стержень высокой чистоты длиной 5 см и диаметром 2 мм. Электролит содержит 0,57 М K_2CO_3 (Puratronic 99,999%). Электролиз производится при 2,75 вольтах в течение трех недель. Катод удаляется из ячейки, сразу тщательно промывается дистиллированной водой и высушивается в потоке N_2 . От электрода отрезается кусок подходящего

размера, устанавливается на короткой подставке образца и помещается в вакуумную систему.

13.1.2. Результаты и обсуждение

Область энергии связи от 0 до 1200 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) контрольного стекловидного углеродного стержня показана на фиг. 10. Обзорный спектр образца #1 показан на фиг. 11. Исходные элементы идентифицированы на фигуре. Самыми неидентифицированными пиками являются вторичные пики или особенности потерь, ассоциированные с первичными электронами. Фиг. 12 показывает низкий диапазон энергии связи (0-285 эВ) для образца #1. На фиг. 12 показан пик атома гидрино $H(n=1/2)$ при энергии связи 54 эВ, атома гидрино $H(n=1/3)$ при энергии связи 122,5 эВ и атома гидрино $H(n=1/4)$ при энергии связи 218 эВ. Эти ясно отмеченные пики представляют наибольший интерес, поскольку они подпадают в область около предсказанной энергии связи для гидрино ($n=1/2$), 54,4 эВ, ($n=1/3$), 122,4 эВ и ($n=1/4$), 217,6 эВ соответственно. Хотя соответствие примечательно, необходимо исключить все другие возможные известные объяснения перед обозначением особенностей 54 эВ, 122,5 эВ и 218 эВ для гидрино, $H(n=1/2)$, $H(n=1/3)$ и $H(n=1/4)$ соответственно. Как показано ниже, каждое из этих возможных известных объяснений исключено.

Элементы, которые потенциально могли бы относиться к пику около 54 эВ, могут быть разделены на три категории: 1) тонкая структура или линии потерь, ассоциированные с одной из основных поверхностных компонент, именно углеродом (C) или калием (K); 2) элементы, которые имеют свои первичные пики в окрестности 54 эВ, именно литий (Li); 3) элементы, которые имеют свои вторичные пики в окрестности 54 эВ, именно железо (Fe). В случае тонкой структуры или линий потерь углерод исключен из-за отсутствия такой тонкой структуры или линий потерь, ассоциированных с углеродом, как показано в XPS спектре чистого углерода, фиг.10. Калий исключен, поскольку форма особенности 45 эВ существенно отлична от особенности, связанной с отдачей, как показано на фиг. 14. Литий (Li) и железо (Fe) исключены из-за отсутствия других пиков этих элементов, некоторые из которых могли бы появиться со значительно большей интенсивностью, чем пик около 54 эВ (например, пики 710 и 723 эВ Fe пропущены из обзорного сканирования, а пик кислорода при 23 эВ слишком мал, чтобы быть обусловленным LiO). Эти результаты XSP согласуются с обозначением широкого пика при 54 эВ для гидрино, $H(n=1/2)$.

Элементы, которые потенциально могли бы быть отнесены к пику около 122,4 эВ, могут быть разделены на две категории: тонкая структура или линии потерь, ассоциированные с одной из основных поверхностных компонент,

именно углеродом (C); элементы, которые имеют их вторичные пики в окрестности 122,4 эВ, именно медь (Cu) и иод (I). В случае тонкой структуры или линий потерь углерод исключен из-за отсутствия такой тонкой структуры или линий потерь, ассоциированных с углеродом, как показано в спектре XPS чистого углерода, фиг. 10. В случаях элементов, которые имеют свои первичные или вторичные пики в окрестности 122,4 эВ, они исключены из-за отсутствия других пиков этих элементов, некоторые из которых могли бы появиться со значительно большей интенсивностью, чем пик около 122,4 эВ (например, пики 620 и 631 эВ I пропущены и пики 931 и 951 эВ Cu пропущены). Эти результаты XPS совместимы с обозначением широкого пика при 122,5 эВ для гидрино, $H(n=1/3)$.

Элементы, которые потенциально могли бы привести к пику около 217,6 эВ, могут быть разделены на две категории: тонкая структура или линии потерь, ассоциированные с одной из основных поверхностных компонент, именно углеродом (C); тонкая структура или линии потерь, ассоциированные с одной из основных поверхностных примесей, именно хлором (Cl). В случае тонкой структуры или линий потерь углерод исключен из-за отсутствия такой тонкой структуры или линий потерь, ассоциированных с углеродом, как показано в спектре XPS чистого углерода, фиг. 10. Случай элементов, которые имеют свои первичные пики в окрестности 217,6 эВ, невероятен, поскольку энергии связи хлора в этой области составляют 199 эВ и 201 эВ, что не согласуется с пиком при 217,6 эВ. Более того, плоская базисная линия не совмещается с обозначением пика отдачи хлора. Эти результаты XSP сопоставимы с обозначением широкого пика при 218 эВ для $H(n=1/4)$.

На фиг. 13 показан молекулярный пик дигидрино $H_2^*[n=1/2; 2c'=\sqrt{2}a_0/2]$ при энергии связи 63 эВ как уступ на пике Na. На фиг. 12 показан молекулярный пик дигидрино $H_2^*[n=1/3; 2c'=\sqrt{2}a_0/3]$ при энергии связи 140 эВ и молекулярный пик дигидрино $H_2^*[n=1/4; 2c'=\sqrt{2}a_0/4]$ при энергии связи 249 эВ. Хотя соответствие заметно, необходимо исключить все другие возможные объяснения перед обозначением особенностей 63 эВ, 140 эВ и 249 эВ для дигидрино $H_2^*[n=1/2; 2c'=\sqrt{2}a_0/2]$, $H_2^*[n=1/3; 2c'=\sqrt{2}a_0/3]$ и $H_2^*[n=1/4; 2c'=\sqrt{2}a_0/4]$ соответственно.

Только существенным вероятным элементом, который потенциально мог бы привести к пику около 63 эВ, является Ti; однако, никакой из других пиков Ti не присутствует. В случае пика 140 эВ только существенными вероятными элементами являются Zn и Pb. Эти элементы исключаются, поскольку оба элемента могли бы привести к другим пикам равной или большей интенсивности (например, 413 эВ и 435 эВ для Pb и 1021 эВ и 1044 эВ для Zn), которые отсут-

ствуют. В случае пика 249 эВ только существенным вероятным элементом является Rb. Этот элемент исключен, поскольку мог бы привести к другим пикам равной или большей интенсивности (например, пики Rb 240, 111 и 112 эВ), которые отсутствуют.

Результаты XPS согласуются с обозначением уступа при 63 эВ для $H_2^*[n=1/2; 2c'=\sqrt{2}a_0/2]$, расщепленных пиков при 140 эВ для $H_2^*[n=1/3; 2c'=\sqrt{2}a_0/3]$ и расщепленных пиков при 249 эВ для $H_2^*[n=1/4; 2c'=\sqrt{2}a_0/4]$. Эти результаты согласуются с предсказанными энергиями связи, даваемыми уравнением (31), как показано в табл.3.

Атомы гидрино и молекулы дигидрино могут быть связаны с ионами гидрино гидрида, формирующими соединения, такие как NiH_n , где n -целое. Это продемонстрировано в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектропии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)" и представляет новую химию. Присутствие пиков гидрино и дигидрино усиливается при наличии платины и палладия на этом образце, который может формировать такие связи. Ненормальное циклическое изменение пиков, сдвиг их энергии и расщепление пиков сочетаются с таким видом связи для многократных элементов.

13.1.3. Экспериментальный способ идентификации иона гидрино гидрида при помощи XSP

Серии анализов XSP проводятся на углеродных катодах, использованных в электролизе водного карбоната калия, и на кристаллических образцах Центром Зетлемойера по изучению поверхностей. Лабораториями Синклера, Университетом Лехайта для идентификации пиков энергии связи ионов гидрино гидрида. Спектр высокого качества получен в диапазоне энергии связи от 0 до 300 эВ. Эта область энергии полностью охватывает область C 2р и область вокруг энергии связи иона гидрино гидрида от 3 эВ ($H(n=1/2)$) до 73 эВ ($H(n=1/16)$). (В некоторых случаях область вокруг 3 эВ затруднительно получить из-за заряда образца).

13.1.3.1. Образцы углеродного электрода

Образец #2. Катод и анод каждый содержат стекловидный углеродный стержень высокой чистоты длиной 5 см и диаметром 2 мм. Электролит содержит 0,57 М K_2CO_3 (Puratronic 99,999%). Электролиз выполняется при 2,75 В в течение трех недель. Катод удаляется из ячейки, сразу промывается дистиллированной водой и высушивается потоком N_2 . От электрода отрезается кусок, подходящего размера, устанавливается на короткой подставке образца и помещается в вакуумную систему.

Образец #3. Оставшаяся часть электрода образца #2 хранится в уплотненном пластиковом пакете в течение трех месяцев, в течение которых кусок подходящего размера отрезается от электрода, устанавливается на короткой под-

ставке образца, помещается в вакуумную систему и сканируется при помощи XPS.

13.1.3.2. Кристаллические образцы из электролитической ячейки

Соединения гидрино гидроксида приготавливаются при электролизе водного раствора K_2CO_3 , соответствующего катализатору K^+/K^+ . Ячейка содержит бак Nalgene (модель #54100-0010) на 10 галлонов (33 дюйма x 15 дюймов). Два зажимных болта длиной 4 дюйма и диаметром 1/2 дюйма закрепляются в крышке, через которую вставляется шнур для калибровки нагревателя. Сборка ячейки показана на фиг. 2.

Катод содержит 1) полиэтиленовый ковш, который служит как перфорированная (сетчатая) опорная структура, где отверстия 0,5 дюйма выполнены над всеми поверхностями при расстоянии между центрами отверстий 0,75 дюйма, и 2) 5000 м чистой холоднотянутой никелевой проволоки диаметром 0,5 мм (NI 200 0,0197 дюйма, HTN36NOAG1, Al Wire Tech. Inc.). Проволока равномерно намотана вокруг внешней стороны сетчатой опоры в виде 150 секций длиной 33 м. Концы каждой из 150 секций переплетены для образования трех кабелей по 50 секций на кабель. Кабели запрессованы в терминальном соединителе, который привинчен к катодной терминальной стойке. Соединение покрыто эпоксидной смолой для предотвращения коррозии.

Анод содержит массив из 15 платинированных титановых анодов (сетка 10-Engelhard 1,6 x 8 дюймов с одним хвостовиком 3,4 x 7 дюймов, прикрепленным к боковой стенке 1,6 дюйма, гальванически покрытой 100 U серии 3000; и титановые трубки диаметром 1 дюйм и длиной 8 дюймов 5-Engelhard с одним хвостовиком 3,4 x 7 дюймов, прикрепленным к внутренней части одного конца и гальванически покрытым 100 U Pt серии 3000). Широкая лапка 3,4 дюйма выполнена на конце хвостовика каждого анода путем его изгиба под прямым углом к аноду. В центре каждой лапки просверлено отверстие 1/4 дюйма. Лапки привинчены к полиэтиленовому диску диаметром 12,25 дюйма (Rubbermaid модель #JN2-2669) эквидистантно по периферии. В результате изготавливается массив, имеющий 15 анодов, подвешенных от диска. Аноды привинчиваются полиэтиленовыми болтами 1/4 дюйма. Между каждой анодной лапкой и диском помещается сплюснутый никелевый цилиндр, также привинченный к лапке и диску. Цилиндр изготовлен из никелевой фольги 7,5 см на 9 см длины x 0,125 мм толщины. Цилиндр пересекает диск и другой конец каждого цилиндра спрессован вокруг медной проволоки AWG/600V. Соединение уплотнено усадочным трубопроводом и эпоксидной смолой. Проволоки запрессованы в два терминальных соединителя и привинчены к анодному

терминалу. Соединение покрыто эпоксидной смолой для предотвращения коррозии.

Перед сборкой анодный массив очищается в 3M HCl в течение 5 мин и промывается дистиллированной водой. Катод очищается при его помещении в котел с раствором 0,57M $K_2CO_3/3\% H_2O_2$ в течение 6 ч и последующего промывания дистиллированной водой. Анод помещается на опору между центральным и внешним катодами и электродная сборка располагается в котле с электролитом. Источник питания подсоединяется к клеммам батарейными кабелями.

Раствор электролита содержит 28 л 0,57M K_2CO_3 (Альфа K_2CO_3 99+%).

Калибровочный нагреватель выполнен в виде нихромового нагревателя, обложенного сплавом Incolloy 800, 57,6 Ом1000 Вт, подвешенного от полиэтиленового диска анодного массива. Он питается постоянной мощностью источника Invar (питание +0,1% (модель #TP 36-18)). Напряжение (+0,1%) и ток (+0,1%) регистрируются цифровым мультиметром типа Fluke 8600A.

Электролиз выполняется при постоянном токе 20 А с источником постоянного тока (+0,02%) (модель Керсо #АТЕ 6-100M).

Напряжение (+0,1%) регистрируется цифровым мультиметром Fluke 8600A. Ток (+0,5%) считывается от токового преобразователя модели Ohio Semitronics CTA 101.

Температура (+0,1°C) регистрируется микропроцессорным термометром модели Omega HH21, использующим термопару типа К, которая вставлена через отверстие 1/4 дюйма в крышке котла и диска анодного массива. Для исключения присутствия температурных градиентов температура измеряется на всем протяжении котла. Не было обнаружено влияния вариаций положения в пределах детектирования термопары (+0,1%).

Температура поднимается выше окружающей ($T=T(\text{только электролиз}) - T(\text{заготовка})$) и ежедневно регистрируется мощность электролиза. Коэффициент нагревания определяется "на лету" путем отключения и включения внутреннего резистивного нагревателя и получения константы ячейки из разности потерь с нагревателем и без него. Мощность нагревателя 20 Вт добавляется к электролитической ячейке каждые 72 ч, где 24 ч требуются для достижения установившегося состояния. Увеличение температуры выше окружающей ($T_2=T(\text{электролиз} + \text{нагреватель}) - T(\text{заготовка})$) регистрируется аналогично тому, как мощность электролиза и мощность нагревателя.

Во всех температурных измерениях "заготовка" содержит 28 л воды в котле Nalgene на 10 галлонов (33 x 15 дюймов) с крышкой (модель #54100-0010). Мешалка содержит стеклянный стержень диаметром 1 см и длиной 43 см, на одном конце которого закрепляется тефлоновая

лопатка в виде полулуны 0,8 x 2,5 см. Другой конец стержня соединен с двигателем изменяемой скорости (модель #1075C фирмы Talboys Instrument Corporation). Перемешивающий стержень вращается при скорости 250 об/мин.

"Заготовка" (неэлектролизная ячейка) взбалтывается для моделирования перемешивания в электролитической ячейке, обусловленного разбрызгиванием газа. Один ватт тепла от перемешивания возникает в холостой ячейке, действующей при температуре на 0,2°C выше окружающей.

Температура (+0,1°C) "заготовки" регистрируется микропроцессорным термометром (Omega HH21), который вставлен через отверстие 1/4 дюйма в крышке котла.

Ячейка, которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энthalпии образования соединений с увеличенной энергией связи, действует от фирмы BlackLight Power, Inc. (Malvern, Пенсильвания) и ниже указывается как "электролитическая ячейка BLP". Эта ячейка эквивалентна описываемой здесь ячейке. Описание ячейки также дано Милсом и др. [R.Mills, W.Good & R.Shaubach. Fusion Technol. 25,103 (1994)], за исключением того, что отсутствует дополнительный центральный катод.

Электролитическая ячейка, действующая от Termacore Inc. (Lancaster, Пенсильвания), описана Милсом и др. [R.Mills, W.Good & R.Shaubach. Fusion Technol. 25,103 (1994)] и указывается как "электролитическая ячейка Termacore". Эта ячейка производит энthalпию $1,6 \cdot 10^9$ Дж образования соединений водорода с увеличенной энергией связи, которая превышает общую входную энthalпию, даваемую производением напряжения и тока электролиза, на коэффициент свыше 8.

Кристаллы получены из электролита как образцы #4, #5, #6, #7, #8, #9 и #10.

Образец #4. Образец готовится путем фильтрации электролита K_2CO_3 электролитической ячейки BLP, описанной в кристаллических образцах раздела "Электролитическая ячейка", фильтровальной бумагой Whatman 110 мм (Cat.N 1450 110) для получения белых кристаллов. XPS получена путем установки образца на полиэтиленовой опоре. Также получены масс-спектры (образец #4 электролитической ячейки масс-спектропии) и TOFSIMS (образец #5 TOFSIMS).

Образец #5. Образец готовится путем подкисления электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с HNO_3 и концентрации подкисленного раствора до образования желто-белых кристаллов при комнатной температуре. XPS получена путем установки образца на полиэтиленовой опоре. Также получены масс-спектры аналогичного образца (образец #3 электролитической ячейки масс-спектропии) и TGA/DTA (образец #2 TGA/DTA).

Образец #6. Образец готовится путем концентрации электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки Termacore, описанной в кристаллических образцах раздела "Электролитическая ячейка", только до формирования желто-белых кристаллов. XPS получена путем установки образца на полиэтиленовой опоре. Также выполнены XRD (образец #2 XRD), TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS), FTIR (образец #1 FTIR), NMR (образец #1 NMR), ESITOFMS (образец #2 ESITOFMS).

Образец #7. Образец готовится путем концентрации 300 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP, используя ротационный выпарной аппарат при 50°C, только до образования осадения. Объем составляет около 50 см^3 . Дополнительный электролит добавляется при нагревании с 50°C до исчезновения кристаллов. Затем кристаллы выращиваются свыше трех недель путем обеспечения насыщенного раствора в уплотненной колбе с круглым дном в течение трех недель при 25°C. Производительность составляла 1 г. Спектр XPS кристаллов получен путем установки образца на полиэтиленовой опоре. Также получены TOFSIMS (образец #8 TOFSIMS), ^{39}K NMR (образец #1 ^{39}K NMR), рамановская спектроскопия (рамановский образец #4) и ESITOFMS (образец #3 ESITOFMS).

Образец #8. Образец готовится путем подкисления 100 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с H_2SO_4 . Раствор оставался открытым в течение трех месяцев при комнатной температуре в мензурке на 250 мл. Малые белые кристаллы формировались на стенках мензурки способом, эквивалентным тонкослойной хроматографии, включая пар атмосферной воды как подвижную фазу и двуокись кремния Ругех мензурку как стационарную фазу. Кристаллы собирались и выполнялась XPS. Также выполнена TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS).

Образец #9. Катод электролитической ячейки K_2CO_3 , работающей в Национальных инженерных лабораториях Идахо (Idaho) (INEL) в течение 6 месяцев, который идентичен описанному в кристаллических образцах раздела "Электролитическая ячейка", помещается в 28 л раствора 0,6 М $K_2CO_3/10\% H_2O_2$. 200 см^3 раствора подкислены с HNO_3 . Раствор концентрируется до 100 см^3 и остается в течение недели до образования больших чистых пятиугольных кристаллов. Кристаллы фильтруются и выполняется XPS.

Образец #9А. Катод электролитической ячейки K_2CO_3 , работающей в Национальных инженерных лабораториях Идахо (Idaho) (INEL) в течение 6 месяцев, который идентичен описанному в кристаллических образцах раздела "Электролитическая ячейка", помещается в 28 л раствора 0,6 М $K_2CO_3/10\% H_2O_2$. 200 см^3 раствора подкислены с HNO_3 . Раствор остается

открытым в течение трех месяцев при комнатной температуре в мензурке на 250 мл. Белые узловатые кристаллы формируются на стенках мензурки способом, эквивалентным тонкослойной хроматографии, включая пар атмосферной воды как подвижную фазу и двуокись кремния Рутех мензурки как стационарную фазу. Кристаллы собираются и выполняется XPS. Также производится TOFSIMS (образец #12 TOFSIMS).

13.1.4. Результаты и обсуждение

Низкий диапазон энергии связи (0-75 эВ) катода из стекловидного углеродного стержня вслед за электролизом электролита 0,57M K_2CO_3 перед (образец #2) и после (образец #3) хранения в течение трех месяцев показан на фиг.14 и фиг.15 соответственно. Для образца, сканированного сразу после электролиза, положение пиков калия, К, и пика кислорода, О, идентифицировано на фиг. 14. Результаты XPS высокого разрешения того же электрода после трех месяцев хранения показаны на фиг. 15. Пики иона гидрино гидроксида $H(n=1/p)$ для $p=2$ до $p=12$, пики калия, К, пики натрия, Na, и пик кислорода, О, (который является меньшим вкладом, поскольку он должен быть меньше, чем пики калия) идентифицированы на фиг. 15. (Другие пики гидрино гидроксида для $p=16$ идентифицированы при обзорном сканировании в области от 65 эВ до 73 эВ (не показано)). Пики в положениях предсказанных энергий связи ионов гидрино гидроксида значительно возрастают, тогда как пики калия при 18 и 34 эВ соответственно преимущественно исчезают. Пики натрия при 1072 эВ и 495 эВ (в обзорном спектре (не показан)), 64 эВ и 31 эВ (фиг. 15) также возникают при хранении. Механизмом усиления пиков иона гидрино гидроксида при хранении является кристаллический рост из тела электрода преобладающего гидрино гидроксида натрия. (Рентгеновская дифракция кристаллов, выращенных на хранимом никелевом катоде, показала пики, которые не могли бы быть обозначены известными соединениями, как описано в разделе "Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи XRD"). Эти обмены с хранением существенным образом исключают примеси как источник пиков, указанных для ионов гидрино гидроксида, поскольку пики примесей могли бы быть расширены и уменьшены по интенсивности из-за окисления, если вообще могло возникнуть любое изменение.

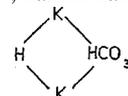
Изоляция чистых соединений гидрино гидроксида из электролита является средством исключения примесей из формы XPS, которая соответствующим образом исключает примеси в качестве альтернативного обозначения пиков иона гидрино гидроксида. Образцы #4, #5 и #6 очищаются от электролита K_2CO_3 . Обзорные спектры показаны на фиг. 16, 18 и 20 соответственно с идентифицированными первичными элементами. Отсутствие примесей представлено

в обзорных сканированиях, которые могут быть обозначены для пиков в области низкой энергии связи с исключением натрия при 64 и 31 эВ, калия при 18 и 34 эВ и кислорода при 23 эВ. Соответственно другие пики в этой области должны быть обусловлены новыми соединениями.

Пики иона гидрино гидроксида $H(1/p)$ для $p=2$ до $p=16$ и пик кислорода, О, идентифицированы для каждого образца #4, #5, и #6 на фиг. 17, 19 и 21 соответственно. Дополнительно, пики натрия, Na, образца #4 и образца #5 идентифицированы на фиг. 17 и фиг. 19 соответственно. Пики калия, К, образца #5 и образца #6 идентифицированы на фиг. 19 и фиг. 21 соответственно. Спектры XPS низкого диапазона энергии связи (0-75 эВ) кристаллов из электролита 0,57 M K_2CO_3 (образцы #4, #5, #6 и #7) наложены на фиг. 22, которая показывает, что соответствие пиков иона гидрино гидроксида от различных образцов действительно полное и они отлично согласуются. Эти пики не присутствуют в случае XPS при согласовании образцов, за исключением того, что Na_2CO_3 замещает K_2CO_3 в качестве электролита. Кристаллы образца #5 и образца #6 имеют желтую окраску. Желтая окраска может быть обусловлена поглощением континуума $H(n=1/2)$ в ближнем ультрафиолете.

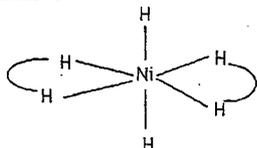
При подкислении образца #5 значение pH циклично возрастает с 3 до 9, при которых время действия дополнительной кислоты добавляется при освобождении двуокиси углерода. Увеличение pH (освобождение базисного состава при помощи растворенного вещества) зависит от температуры и концентрации раствора. Это наблюдение согласуется с освобождением от соединений гидрино гидроксида, таких как $KHKCO_3$, приведенных в разделе "Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)". Реакция согласно этому наблюдению представляет реакцию замещения NO_3^- на HCO_3^- или CO_3^{2-} .

Данные обеспечивают идентификацию ионов гидрино гидроксида, чьи пики XPS не обозначены для примесей. Некоторые пики расщеплены, такие как пики $H(n=1/4)$, $H(n=1/5)$, $H(n=1/8)$, $H(n=1/10)$ и $H(n=1/11)$, показанные на фиг. 17. Расщепление показывает, что присутствуют некоторые соединения, содержащие тот же ион гидрино гидроксида, и далее показывают возможность мостовых структур соединений, приведенных в разделе "Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)", таких как



включающих димеры, такие как K_2H_2 и Na_2H_2 . Фиг. 18 показывает водное растворенное никеле-

левое соединение (Ni присутствует в обзорном сканировании образца #5). Более того, пик $[n=1/2; 2c'=\sqrt{2}a_0/2]$ показан в диапазоне 0-75 эВ сканирования образца #5 (фиг. 19). Результаты XPS и TOFSIMS согласуются с идентификацией металлических соединений водорода с увеличенной энергией связи MH_n , где n -целое, M -металл и H -разновидность водорода с увеличенной энергией связи. Например, структура NiH_6 представляет



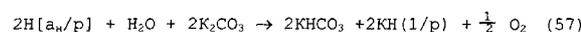
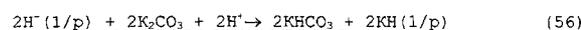
Большие пики натрия XPS хранимого углеродного катода электролитической ячейки K_2CO_3 (образец #3) и кристаллов из электролита K_2CO_3 (образец #4) показывают, что соединения гидрино гидрида предпочтительно формируются с натрием над калием. Пик иона гидрино гидрида $H^-(n=1/8)$, показанный на фиг. 15, 19 и 21, при энергии связи 36,1 эВ является широким из-за вклада от линии потерь калия при 33 эВ, которая наложена на пик иона гидрино гидрида $H^-(n=1/8)$ в этих сканированных формах XPS. Эти данные далее показывают, что распределение ионов гидрино гидрида имеет тенденцию к последовательно уменьшенным состояниям по времени. Из уравнения (7) следует, что наиболее стабильным ионом гидрино гидрида является $H^-(n=1/16)$, который был предсказан как предпочтительный продукт. Не детектировались состояния иона гидрино гидрида с большей энергией связи.

Пакетированный рентгеновский фотоэлектронный спектр (XPS) высокого разрешения (область энергии связи от 0 до 75 эВ) в порядке от низа до верха образца #8, образца #9 и образца #9А показаны на фиг. 23. Наблюдались ионы гидрино гидрида $H^-(n=1/p)$ для $p=3$ до $p=16$. В каждом случае интенсивность пиков иона гидрино гидрида наблюдается увеличенной относительно исходного материала. Спектр образца #9 подтверждает, что соединения гидрино гидрида после осаждения очищены путем подкисления с азотной кислотой. Спектры для образца #8 и образца #9А подтверждают, что соединения гидрино гидрида очищены при помощи механизма, эквивалентного тонкослойной хроматографии, включающей пар атмосферной воды как подвижную фазу и двуокись кремния Рутех мезурки как стационарную фазу.

13.2. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрологии.

Элементарный анализ электролита электролитической ячейки K_2CO_3 BLP на 28 л показывает, что содержание калия электролита уменьшается от первоначальной композиции 56% по весу до композиции 33% по весу. Измененное значение pH составляет 9,85, так что pH значение pH в первоначальный период работы

составляло 11,5. Величина pH электролитической ячейки Termacore первоначально составляет 11,5, что соответствует концентрации 0,57M K_2CO_3 , которая подтверждается элементарным анализом. После непрерывного производства энергии в течение 15 месяцев значение pH измерялось как 9,04 и наблюдалось при высушивании электролита и его взвешивании, которое показывает, что свыше 90% электролита потеряно из ячейки. Потери калия в обоих случаях предназначены для образования летучих соединений гидрино гидрида, тогда как гидрино производится путем катализа атомов водорода, которые тогда реагируют с водой для образования соединения гидрино гидрида и кислорода. Реакция представляет



Эта реакция согласуется с элементарным анализом (Лаборатории Galbraith) электролита фирмы BlackLight Power, Inc. ячейки как преобладание $KHCO_3$ и соединений гидрино гидрида, включающих $KH(1/p)_n$, где n -целое, на основе превышения содержания водорода, которое было на 30% выше содержания $KHCO_3$ (1,3 против 1 атомного процента). Летучесть $KH(1/p)_n$ где n -целое, могла бы возрасти со временем до дефицита калия.

Используется возможность масс-спектрологии для детектирования летучих соединений гидрино гидрида. Количество соединений гидрино гидрида идентифицируется масс-спектрологией путем образования паров нагретых кристаллов от реакторов гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой. Во всех случаях пики ионов гидрино гидрида также наблюдаются при помощи XPS кристаллов, используемых для масс-спектрологии, которые изолированы от каждого реактора гидрино гидрида. Например, форма XPS кристаллов, изолированных от реактора гидрида с электролитической ячейкой, имеющих масс-спектр, приведенный на фиг. 25А-25D, показана на фиг. 17. Форма XPS кристаллов, изолированных от реактора гидрида с электролитической ячейкой путем аналогичной процедуры, в отношении кристаллов, имеющих масс-спектр, приведенный на фиг. 24, показана на фиг. 19.

13.2.1. Сбор и подготовка образца

Реакция подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидрида, дается уравнением (8). Атомы гидрино, которые реагируют для образования ионов гидрино гидрида, могут быть произведены при помощи 1) реактора гидрида с электролитической ячейкой, 2) реактора гидрида с газовой ячейкой, 3) реактора гидрида с газоразрядной ячейкой или 4) реактора гидрида с

ячейкой с плазменной горелкой. Каждый такой реактор используется при подготовке кристаллических образцов для масс-спектропии. Полученное соединение гидрино гидроксида собирается непосредственно или очищается от раствора путем осаждения и перекристаллизации. В случае одного электролитического образца электролит K_2CO_3 делается 1M в $LiNO_3$ и подкисляется с HNO_3 перед осаждением кристаллов. В двух других электролитических образцах электролит K_2CO_3 подкисляется с HNO_3 перед тем, как кристаллы осаждаются на кристаллизационной чашке.

13.2.1.1. Электролитический образец

Соединения гидрино гидроксида готовятся при электролизе водного раствора K_2CO_3 , соответствующего переходному катализатору K^+/K^+ . Описание ячейки приведено в кристаллических образцах раздела "Электролитическая ячейка". Сборка ячейки показана на фиг. 2.

Кристаллические образцы получают из электролита следующим образом:

1) Контрольная электролитическая ячейка, идентичная экспериментальной ячейке 3 и 4 ниже, за исключением того, что Na_2CO_3 замещает K_2CO_3 , действует в Национальной инженерной лаборатории Идахо (INEL) в течение 6 месяцев. Электролит Na_2CO_3 концентрируется путем выпаривания до формирования кристаллов. Кристаллы анализируются в фирме Black-Light Power, Inc. путем масс-спектропии.

2) Дальнейший контроль включает соединение K_2CO_3 , используемое в качестве электролита электролитической ячейки INEL K_2CO_3 (Альфа K_2CO_3 99+%).

3) Кристаллический образец готовится путем 1) добавления $LiNO_3$ к электролиту K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP до окончательной концентрации 1 M; 2) подкисления раствора с HNO_3 и 3) концентрации подкисленного раствора до получения желто-белых кристаллов при комнатной температуре. Получены масс-спектры и форма XPS. Выполнены XPS (XPS образец #5), TOFSIMS (TOFSIMS образец #6) и TGA/DTA (TGA/DTA образец #2) для аналогичных образцов.

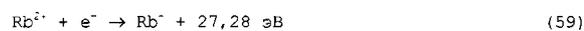
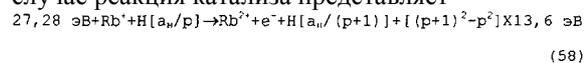
4) Кристаллический образец готовится путем фильтрации электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP фильтровальной бумагой 110 мм Whatman (Cat.N 1450 110). В дополнение к масс-спектропии также выполнялись XPS (XPS образец #4) и TOFSIMS (TOFSIMS образец #5).

5) и 6) Два кристаллических образца готовятся из электролита электролитической ячейки Thermasoge путем 1) подкисления 400 см³ электролита K_2CO_3 с HNO_3 , 2) концентрации подкисленного раствора до объема 10 см³, 3) помещения концентрированного раствора на кристаллизационном блюде и 4) обеспечения медленного формирования кристаллов при комнат-

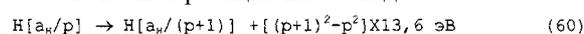
ной температуре. Желто-белые кристаллы формировались на внешнем крае кристаллизационной чашки. В дополнение к масс-спектропии также выполнялись XPS (XPS образец #10), XRD (XRD образцы #3A и #3B), TOFSIMS (TOFSIMS образец #3) и FTIR (FTIR образец #4).

13.2.2.2. Образец газовой ячейки

Соединения гидрино гидроксида готовятся в газовой ячейке паровой фазы с вольфрамовой нитью и KI как катализатором согласно уравнениям (3-5) и восстановлением до иона гидрино гидроксида (уравнение (8)), возникающим в газовой фазе. RbI также использовался в качестве катализатора, поскольку вторая энергия ионизации рубидия составляет 27,28 эВ. В этом случае реакция катализа представляет



И полная реакция имеет вид



Высокотемпературная экспериментальная газовая ячейка, показанная на фиг. 4, используется для получения соединений гидрино гидроксида. Атомы гидрино образуются путем катализа водорода в газовой фазе. После реакции ячейка промывается деионизированной водой. Промывка фильтруется и кристаллы соединения гидрино гидроксида осаждаются путем концентрации.

Реактор гидрино гидроксида с экспериментальной газовой ячейкой, показанной на фиг. 4, содержит кварцевую ячейку в форме кварцевой трубки 500 мм в длину и пятьдесят (50) миллиметров в диаметре. Кварцевая ячейка образует сосуд реакции. Один конец ячейки сужен в виде горловины и прикреплен к резервуару 3 катализатора на пятьдесят (50) кубических сантиметров. Другой конец ячейки подогнан к фланцу высокого вакуума вида Conflat, который согласован с чашкой 5 Pyrex с идентичным фланцем вида Conflat. Уплотнение высокого вакуума поддерживается кольцом Витона (Viton) и зажимом из нержавеющей стали. Чашка 5 Pyrex включает пять трубок стекла по металлу для крепления линии 25 ввода газа и линии 21 вывода газа, два ввода 22 и 24 для электрических проводов 6 и проход 23 для подъемного стержня 26. Один конец пары электрических проводов соединен с вольфрамовой нитью 1, другой конец - с источником 9 питания модели Sorenson DCS 80-13, управляемом потребительским встроенным контроллером постоянной мощности. Подъемный стержень 26 выполнен с возможностью подъема кварцевой заглушки 4, отделяющей резервуар 3 катализатора от сосуда 2 реакции ячейки.

Газ H_2 подается к ячейке через ввод 25 от баллона сжатого газа с водородом 11 ультравысокой чистоты, контролируемого клапаном 13 контроля водорода. Газ гелия подается к ячейке

через тот же ввод 25 от баллона 12 сжатого газа с гелием ультравысокой чистоты, контролируемого клапаном 15 контроля гелия. Поток гелия и водорода к ячейке далее контролируется контроллером 10 массового расхода, клапаном 30 контроллера массового расхода, клапаном 29 ввода и обходным клапаном 31 контроллера массового расхода. Клапан 31 закрыт при заполнении ячейки. Избыточный газ удаляется через газовый вывод 21 молекулярным отсасывающим насосом 8, способным достигать давления 10^{-4} мм рт.ст., контролируемым клапаном 27 вакуум-насоса и клапаном 28 вывода. Давления измеряются манометром Baratron 0-1000 мм рт.ст. и манометром 7 Baratron. Нить 1 имеет диаметр 0,381 мм и длину двести (200) см. Нить подвешена на керамической опоре для сохранения ее формы при нагревании. Нить резистивно нагревается с использованием источника 9 питания. Источник питания способен доставлять постоянную мощность к нити. Резервуар 3 катализатора нагревается независимо с использованием ленточного нагревателя 20, также питаемого от источника постоянной мощности. Полная кварцевая ячейка обложена внутри изоляционным пакетом, содержащим изоляцию 14 типа Zicag AL-30. Несколько термопар типа К помещены в изоляцию для измерения ключевых температур ячейки и изоляции. Термопары считываются многоканальной компьютерной системой сбора данных.

Ячейка работает при условиях потока с общим давлением менее двух (2) мм рт.ст. водорода или контрольного гелия через контроллер 10 массового расхода. Нить нагревается до температуры примерно 1000-1400°C, как вычисляется по ее сопротивлению. Это создает "горячую зону" в пределах кварцевой трубки, а также распыление водородного газа. Резервуар катализатора нагревается до температуры 700°C для установки давления пара катализатора. Кварцевая заглушка 4, отделяющая резервуар 3 катализатора от сосуда 2 реакции, удаляется с использованием подъемного стержня 26, который скользит около 2 мм через проход 23. Это вводит выпаренный катализатор в "горячую зону", содержащую атомарный водород, и обеспечивает возникновение каталитической реакции.

Как описано выше, ряд термопар установлен для измерения линейного температурного градиента во внешней изоляции. Градиент измеряется для нескольких известных входных мощностей в экспериментальном диапазоне с закрытым клапаном катализатора. Гелий поступает от баллона 12 и контролируется клапанами 15, 29, 30 и 31, а контроллер 10 направляет поток через ячейку при калибровке, где давление гелия и скорости потока идентичны таковым для водорода в экспериментальных случаях. Температурный градиент определяется как линейно пропорциональный входной мощности.

Сравнение экспериментального градиента (клапан катализатора открыт/водород протекает) с градиентом калибровки позволяет определить необходимую мощность для получения этого градиента. Таким путем выполняется калориметрия на ячейке для измерения выхода тепла с известной входной мощностью. Данные записываются компьютерной системой сбора данных на базе Макинтош (PowerComputing PowerCenter Pro 180) и панелью сбора данных NI-DAQ PC1-M10-16XE-50 фирмы National Instruments, Inc.

Энтальпия катализа от газовой энергетической ячейки, имеющей газообразный переходный катализатор (K^+/K^+), наблюдается с водородом низкого давления в присутствии иода калия (KI), который улетучивается при рабочей температуре ячейки. Энтальпия образования соединений водорода с увеличенной энергией связи приводит к мощности в установившемся состоянии около 15 Вт, которая наблюдается из кварцевого сосуда, содержащего около 200 мм рт.ст. KI, когда водород протекает над горячей вольфрамовой нитью. Однако не наблюдается избыточной энтальпии, когда гелий протекает над горячей вольфрамовой нитью или когда водород протекает над горячей вольфрамовой нитью при отсутствии KI в ячейке. В отдельном эксперименте RbI замещает KI как газообразный переходный катализатор (Rb^+).

В другом предпочтительном варианте реактор гидрино гидрида с экспериментальной газовой ячейкой, показанный на фиг. 4, содержит Ni волоконный коврик (30,2 г, Fibrex от National Standard), вставленный внутрь кварцевой ячейки 2. Ni коврик используется в качестве диссоциатора H_2 , который заменяет вольфрамовую нить 1. Ячейка 2 и резервуар 3 катализатора каждый независимо заключены в оболочку при помощи двухстворчатых оболочечных печей расщепительного типа (The Mellen Company), которые заменяют изоляцию 14 Zicag AL-30 и способны работать до 1200°C. Ячейка и резервуар катализатора нагреваются независимо их нагревателями для независимого контроля давления пара катализатора и температуры реакции. Давление H_2 поддерживается при 2 мм рт.ст. с расходом 0,5 см³/мин. Коврик из Ni поддерживается при 900°C, а катализатор KI - при 700°C в течение 100 ч.

Из чашки ячейки или ячейке получены следующие кристаллические образцы:

1) и 2) Кристаллические образцы из двух действий катализаторов KI готовятся путем 1) промывки соединений гидрино гидрида из чашки ячейки, куда они были предпочтительно криогенно накачаны, 2) фильтрации раствора для удаления нерастворимых в воде соединений, таких как металл, 3) концентрации раствора только до образования осадения с раствором при 50°C, 4) обеспечения формирования желтовато-красновато-коричневых кристаллов при

комнатной температуре и 5) фильтрования и высушивания кристаллов перед получением форм XPS и масс-спектров.

3А) и 3В) Кристаллические образцы готовятся путем промывки темно-окрашенной полосоы кристаллов из верхней части ячейки, которые там криогенно накачаны в процессе работы ячейки. Кристаллы фильтруются и высушиваются перед получением масс-спектра.

4) Кристаллические образцы готовятся путем 1) промывки катализатора KI и соединений гидрино гидрида из ячейки достаточным количеством воды, которая растворяет все растворимые в воде соединения, 2) фильтрования раствора для удаления нерастворимых в воде соединений, таких как металл, 3) концентрации раствора только до образования осаждения с раствором при 50°C, 4) обеспечения формирования белых кристаллов при комнатной температуре и 5) фильтрования и просушивания кристаллов перед получением форм XPS и масс-спектров. Кристаллы изолированы от ячейки и для использования в исследованиях масс-спектроскопии перекристаллизуются в дистиллированной воде с получением кристаллов высокой чистоты для XPS.

5) Кристаллические образцы из действия катализа RbI готовятся путем 1) промывки соединений гидрино гидрида из чашки ячейки, куда они были предпочтительно криогенно накачаны, 2) фильтрации раствора для удаления нерастворимых в воде соединений, таких как металл, 3) концентрации раствора только до образования осаждения с раствором при 50°C, 4) обеспечения формирования желтоватых кристаллов при комнатной температуре и 5) фильтрования и высушивания кристаллов перед получением форм XPS и масс-спектров.

13.2.2.3. Образец газоразрядной ячейки

Соединения гидрино гидрида могут быть синтезированы в водородной газоразрядной ячейке, где переходный катализатор присутствует в паровой фазе. Переходная реакция возникает в газовой фазе с катализатором, который улетучивается из электродов с помощью тока горячей плазмы. Атомы водорода газовой фазы формируются разрядом.

Экспериментальное разрядное устройство по фиг. 6 содержит газоразрядную ячейку 507 (фирма Sargent-Welch Scientific Co. Cat.N S 68755, 25 Вт, 115 В А, 50-60 Гц), использованную для получения соединений гидрино гидрида. Источник 580 водорода подает водородный газ к клапану 550 линии подачи водорода через линию 544 подачи водорода. Общая линия подачи водорода/вакуумная линия 542 соединена клапаном 550 с газоразрядной ячейкой 507 и подает водород к ячейке. Линия 542 ответвляется к вакуум-насосу 570 через вакуумную линию 543 и клапан 560 вакуумной линии. Устройство далее содержит манометр 540 для контроля давления в линии 542. Отборочная линия 545 от

линии 542 обеспечивает газ к отборочному проходу 530 через клапан 535 отборочной линии. Линии 542, 543, 544 и 545 содержат трубопровод из нержавеющей стали, герметично сочлененный при помощи соединителей Swagelock.

При закрытых клапане 550 линии подачи водорода и клапане 535 отборочной линии и открытом клапане 560 вакуумной линии вакуум-насос 570, вакуумная линия 542 и общая линия подачи водорода/вакуумная линия 542 используются для получения вакуума в разрядной камере 500. При закрытых клапане 535 отборочной линии и клапане 560 вакуумной линии и открытом клапане 550 линии подачи водорода газоразрядная ячейка 507 заполняется водородом при контролируемом давлении, используя подачу 580 водорода, линию 544 подачи водорода и общую линию подачи водорода/ вакуумную линию 542. При закрытых клапане 550 линии подачи водорода и клапане 560 вакуумной линии и открытом клапане 535 отборочной линии отборочный проход 530 и отборочная линия 545 используются для получения образца газа при исследованиях способами, такими как газовая хроматография и масс-спектроскопия.

Газоразрядная ячейка 507 содержит сосуд 501 из оптического стекла 10 дюймов (внутренний диаметр 1/2 дюйма), определяющий камеру 500 сосуда. Камера содержит полый катод 510 и анод 520 для получения дугового разряда в водородной среде низкого давления. Электроды ячейки (высотой 1/2 дюйма и диаметром 1/4 дюйма), содержащие катод и анод, соединены с источником 590 питания проводниками из нержавеющей стали, проходящими на верхнем и нижнем концах газоразрядной ячейки. Ячейка работает при диапазоне давления водорода от 10 мм рт.ст. до 100 мм рт.ст. и токе 10 мА. В процессе синтеза соединения гидрино гидрида анод 520 и катод 510 покрываются солью калия, такой как катализатор галоида калия (например, KI). Катализатор вводится внутрь газоразрядной ячейки 507 путем отсоединения ячейки от общей линии подачи водорода/вакуумной линии 542 и смачивания электродов насыщенной водой или раствором катализатора алкоголя. Растворитель удаляется путем высушивания камеры 500 ячейки в печи, соединения газоразрядной ячейки 507 с общей линией подачи водорода/вакуумной линией 542, показанной на фиг. 6, и создания вакуума в газоразрядной ячейке 507.

Синтез соединений гидрино гидрида с использованием устройства по фиг. 6 включает следующие этапы: (1) помещение раствора катализатора внутрь газоразрядной ячейки 507 и высушивание его для образования катализатора, покрывающего электроды 510 и 520; (2) вакуумирование газоразрядной ячейки при 10-30 мм рт.ст. в течение нескольких часов для удаления любых примесных газов и остаточного растворителя; и (3) заполнение газоразрядной ячейки водородом от нескольких мм рт.ст. до 100 мм

рт.ст. и выполнение дугового разряда в течение, по меньшей мере, 0,5 ч.

Образцы готовятся из описанного устройства путем 1) промывания катализатора из ячейки достаточным количеством воды для растворения всех растворимых в воде соединений, 2) фильтрования раствора для удаления нерастворимых в воде соединений, таких как металл, 3) концентрации раствора только до образования осадения с раствором при 50°C, 4) обеспечения формирования кристаллов при комнатной температуре и 5) фильтрации и высушивания кристаллов перед получением XPS и масс-спектров.

13.2.2.4. Образец плазменной горелки

Соединения гидрино гидрида синтезируются с применением реактора гидрида с экспериментальной плазменной горелкой согласно фиг. 7, используя KI в качестве катализатора 714. Катализатор содержится в резервуаре 716 катализатора. Реакции катализа водорода для образования гидрино (уравнения (3-5)) и восстановления иона гидрино гидрида (уравнение (8)) возникают в газовой фазе. Катализатор аэрозольно распыляется в горячей плазме.

В процессе работы водород поступает от подачи 738 водорода к резервуару 716 катализатора через проход 742 и проход 725, где поток водорода контролируется контроллером 744 потока водорода и клапаном 746. Газ плазмы аргона поступает от подачи 712 газа плазмы непосредственно к плазменной горелке через проходы 732 и 726 и к резервуару 716 катализатора через проходы 732 и 725, где поток газа плазмы контролируется контроллером 734 потока газа плазмы и клапаном 736. Смесь газа плазмы и водорода, поступающая к горелке через проход 726 и к резервуару 716 катализатора через проход 725, контролируется смесителем водорода с газом плазмы и регулятором расхода смеси. Смесь водорода и газа плазмы служит в качестве несущего газа для частиц катализатора, которые диспергированы в газовом потоке как малые частицы путем механического перемешивания. Механическая мешалка содержит магнитную перемешивающую полосу 718 и двигатель 720. Смесь аэрозольного катализатора и газа водорода протекает в плазменную горелку 702 и становится газообразными атомами водорода и испаренными ионами катализатора (ионы K^+ от KI) в плазме 704. Плазма питается микроволновым генератором 724 (модель Astek S 15001). Микроволновое излучение настраивается микроволновой полостью 722.

Количество газообразного катализатора контролируется путем контроля интенсивности, с которой катализатор аэрозольно распыляется механической мешалкой, и скорости потока несущего газа, где несущим газом является смесь водород/аргон. Количество атомов газообразного водорода контролируется путем контроля скорости потока водорода и отношения водород-

да к газу плазмы в смеси. Скорость потока водорода, скорость потока газа плазмы, смесь непосредственно к горелке и смесь к резервуару катализатора контролируются контроллерами 734 и 744 расхода, клапанами 736 и 746, смесителем водород-газ плазмы и регулятором 721 потока смеси. Скорость потока аэрозоли составляет 0,8 стандартных литров в минуту (л/мин) для водорода и 0,15 л/мин для аргона. Скорость потока плазмы аргона составляет 5 л/мин. Скорость катализатора также контролируется путем контроля температуры плазмы микроволновым генератором 724. Прямая входная мощность составляет 1000 Вт, отраженная мощность - 10-20 Вт.

Атомы гидрино и ионы гидрино гидрида производятся в плазме 704. Соединения гидрида криогенно накачиваются в коллектор 706 и протекают в ловушку 708 через проход 748. Поток к ловушке 708 возникает от градиента давления, контролируемого вакуум-насосом 710, вакуумной линией 750 и вакуумным клапаном 752.

Образцы соединения гидрино гидрида собираются непосредственно от коллектора и от ловушки соединения гидрино гидрида.

13.2.2. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия выполняется фирмой BlackLight Power, Inc. на кристаллах от реакторов гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой. Используется квадрупольный масс-спектрометр Dycor System 1000 модели #D200MP с вакуумной системой NOVAC Dri-2 Turbo 60. Один конец сплавленной капиллярной трубки с внутренним диаметром 4 мм, содержащей 5 мг образца, уплотнен штуцером 0,25 дюйма Swagelock и заглушкой (Swagelock Co., Solon, Огайо). Другой конец соединен непосредственно с отборочным проходом квадрупольного масс-спектрометра Dycor System 1000 (модель D200MP, Ametek, Inc., Питсбург, Пенсильвания). Масс-спектрометр поддерживается при постоянной температуре 115°C с помощью нагревающей ленты. Отборочный проход и клапан поддерживаются при 125°C с помощью нагревательной ленты. Капилляр нагревается нагревателем из нихромовой проволоки, обмотанной вокруг капилляра. Масс-спектр получается при энергии ионизации 70 эВ (за исключением того, как было указано) при различных температурах образца в области $m/e=0-220$. Либо выполняется сканирование с высоким разрешением по диапазону $m/e=0-110$. После получения масс-спектров кристаллов масс-спектры водорода ($m/e=2$ и $m/e=1$), воды ($m/e=18$, $m/e=2$ и $m/e=1$), двуокиси углерода ($m/e=44$ и $m/e=12$), фрагмента CH_3^+ углеводорода и углерода ($m/e=12$) записываются как функция времени.

13.2.3. Результаты и обсуждение

Во всех образцах только обычные пики, детектированные в диапазоне масс $m/e=1-220$,

согласуются с воздушными примесями следа. Идентификации пиков сравниваются с элементарным составом. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) выполняется на всех образцах масс-спектропии для идентификации пиков ионов гидрино гидроксида и для определения элементарного состава. Во всех случаях наблюдаются пики ионов гидрино гидроксида. Кристаллы образцов #3, #5 и #6 электролитической ячейки и образцов #1, #2 и #5 газовой ячейки имеют желтый цвет. Желтый цвет может быть обусловлен поглощением континуума H^+ ($n=1/2$) в ближнем ультрафиолете, континуум 407 нм. В случае образцов #1, #2 и #5 газовой ячейки это утверждение поддерживается результатами XPS, которые показывают большой пик при энергии связи $H^+(n=1/2)$, 3 эВ (табл.1).

XPS также используется для определения элементарного состава каждого образца. В дополнение к калию некоторые образцы, полученные с использованием катализатора из калия, также содержат детектируемый натрий. Образец из плазменной горелки содержит SiO_2 и Al из кварца и окись алюминия плазменной горелки.

Обеспечиваются аналогичные масс-спектры, полученные для всех образцов из катализа, за исключением того, как это обсуждается ниже для образца плазменной горелки. Обсуждение принадлежности фрагментов приводится ниже для некоторых образцов, таких как образцы #1 и #2 газовой ячейки, которые представляют типы соединений из реакторов гидрино гидроксида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой, приведенные в табл. 4. Кроме того, необычные соединения, полученные в реакторе гидрино гидроксида с ячейкой с плазменной горелкой, отмечены на фиг. 36.

Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов из электролита электролитической ячейки N_2CO_3 (образец #1 электролитической ячейки) регистрируется с температурой нагревателя образца $225^\circ C$. Только детектированные обычные пики согласуются с воздушными примесями следа. Не наблюдается никаких необычных пиков.

Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от K_2CO_3 , используемого в реакторе гидрино гидроксида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #2 электролитической ячейки), регистрируется при температуре нагревателя образца $225^\circ C$. Только детектированные обычные пики согласуются с воздушной примесью следа. Не наблюдается никаких необычных пиков.

Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов из электролита реактора гидрино гидроксида с электролитической ячейкой K_2CO_3 , который был сделан $1M$ в $LiNO_3$ и подкислен с HNO_3 (образец #3 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца $200^\circ C$, показан на фиг. 24. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидроксида с основной

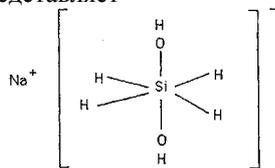
компонентой при последующих соответствующих m/e фрагментарных пиков приведены в табл. 4. Спектр включает пики возрастающей массы как функцию температуры до самой высокой наблюдаемой массы, $m/e=96$, при температуре $200^\circ C$ и выше.

Таблица 4. Соединения гидрино гидроксида, обозначенные как исходные пики с соответствующими m/e фрагментарных пиков масс-спектра ($m/e=0-200$) кристаллов из реакторов гидрино гидроксида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой

Соединение гидрино гидроксида	m/e исходного пика с соответствующими фрагментами
$H_4^+(1/p)$	4
$NaH(1/p)$	24-23
$Na^+H(1/p)H^+H(1/p)$	26-23
$Na^+H(1/p)H_3^+H(1/p)$	28-23
$SiH(1/p)_2$	30-28
$SiH(1/p)_4$	32-28
SiH_6	34-28
SiH_8	36-28
$KH(1/p)$	40-39 42-39;
$K^+H(1/p)H^+H(1/p)$	44 40-39 39;40 39;22
$K^+H(1/p)H_3^+H(1/p)$	39; 43-39; 41-39; 42 48-46;
$Na_2(H(1/p))_2$	26-24
$SiOH_6$	50-44, 51 57- 24-23
$NaSiH_6$	51; 58; 34-28;
$Si_2H(1/p)_4$	60-56; 30-28
$H(1/p)Na_2OH$	64-63; 40-39; 24-23
Si_2H_8	64-56; 36-28
SiO_2H_6	66-60; 67; 50-44
$KSiH_6$	73-67; 74; 32-28; 43-39; 41-39; 42-39; 40-39
$Si_2H(1/p)_6O$	78-72; 48-44; 36-28
$K_2(H(1/p))_2$	80-78; 43-39; 41-39; 42-39; 40-39
$K_2H(1/p)_3$	81-78; 43-39; 41-39; 42-39; 40-39
$K_2H(1/p)_4$	82-78; 43-39; 41-39; 42-39; 40-39
$K_2H(1/p)_5$	83-78; 43-39; 41-39; 42-39; 40-39
$NaSiO_2H_6$	89-83; 90, 60; 50-44
$Si_3H(1/p)_8$	92-84; 32-28
$H(1/p)K_2OH$	96-95; 56-55; 40-39
Si_3H_{12}	96-92; 64-56; 36-28
$Si_3H_{10}O$	110-100; 78-72; 48-44; 36-28
Si_4H_{16}	128-112; 96-92; 64-56; 36-28
$Si_4H_{14}O$	142-128; 110-100; 78-72; 64-56; 48-44; 36-28
Si_6H_{24}	192-168; 128-112; 96-92; 64-56; 36-28

Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов, отфильтрованных из электролита реактора гидрино гидроксида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #4 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца $185^\circ C$, показан на фиг. 25А. Масс-спектр ($m/e=0-110$) образца #4 электролитической ячейки с температурой нагревателя $225^\circ C$ показан на фиг. 25В. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидроксида с основной компонентой при последующих соответствующих m/e фрагментарных пиках приведены в табл. 4. Масс-спектр ($m/e=0-200$) образца электролитической ячейки при температуре нагревателя образца $234^\circ C$ с обозначениями соединений гидрино гидроксида с основной компонентой и фрагментарные пики силана показаны на фиг. 25С. Масс-спектр ($m/e=0-200$) образца #4 электролитической ячейки при температуре нагревателя образца $249^\circ C$ с обозначениями соединений гидрино гидроксида силана с основной компонентой, силоксана и фрагментарные пики сила-

на показаны на фиг. 25D. На обоих фиг. 25C и 25D представлено соединение гидрино гидрида NaSiO_2H_6 ($m/e=89$), которое имеет данную тенденцию роста к SiO_2 ($m/e=60$) (дисилан Si_2H_4 показан как фрагмент из приведенных других силанов, которые также содержат пик $m/e=60$), и фрагмент SiOH_6 ($m/e=50$). Структура NaSiO_2H_6 ($m/e=89$) представляет



Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от желто-белых кристаллов, которые сформированы на внешнем крае кристаллизационного блюдца из подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 Термасоге (образец #5 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца 220°C , показан на фиг. 26A, а при температуре нагревателя образца 275°C - на фиг. 26B. Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от образца #6 электролитической ячейки при температуре нагревателя образца 212°C показан на фиг. 26C. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4. Масс-спектр ($m/e=0-200$) образца #6 электролитической ячейки при температуре нагревателя образца 147°C с обозначениями соединений гидрино гидрида силана с основной компонентой и фрагментарными пиками силана показан на фиг. 26D.

Фиг. 27 показывает масс-спектр ($m/e=0-110$) паров, полученных от криогенно накачанных кристаллов, изолированных от чашки 40°C реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #1 газовой ячейки). Образец динамически нагревается от 90 до 120°C , когда сканирование получено в диапазоне масс $m/e=75-100$. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4.

Соединение NaSiO_2H_6 ($m/e=89$) гидрино гидрида с сериями $m/e=90-83$, включающими пик M+1, и соединение HK_2OH ($m/e=96$) гидрино гидрида с фрагментом K_2OH ($m/e=95$) возникают в изобилии при динамическом нагревании. На фиг. 28A представлен масс-спектр ($m/e=0-110$) образца, показанного на фиг. 27, с последующим повторным сканированием, когда общее время каждого сканирования составляло 75 с. Таким образом, требуется примерный временной интервал от 30 до 75 с после нагревания для повторного сканирования области $m/e=24-60$. Температура образца составляла 120°C . На фиг. 28B представлен масс-спектр ($m/e=0-110$)

образца, показанного на фиг. 27, просканированный на 4 мин позже при температуре образца 200°C . Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл. 4.

Сравнивая фиг. 28A-28B с фиг. 27, можно видеть, что соединение гидрино гидрида силиката NaSiO_2H_6 ($m/e=89$) с сериями $m/e=90-83$, включая пик M+1, приходит в соответствие с фрагментами SiO_2 ($m/e=60$), SiO_2H_6 с сериями $m/e=66-60$ и SiOH_6 с сериями $m/e=51-44$, включая пик M+1. Наблюдается силосан $\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$ ($m/e=78$). Наблюдаемыми соединениями гидрино гидрида силана являлись пик M+1 Si_3H_2 ($m/e=96$), Si_3H_8 ($m/e=92$), Na-SiH_6 с сериями $m/e=58-51$, включая пик M+1, KSiH_6 с сериями $m/e=74-67$, включая M+1, и Si_2H_8 с сериями $m/e=64-56$. Соединения силана согласуются с пиками силана Si_2H_4 ($m/e=60$), SiH_8 ($m/e=36$), SiH_6 ($m/e=34$), SiH_4 ($m/e=32$) и SiH_2 ($m/e=30$).

При более высокой температуре также присутствует соединение гидрино гидрида HK_2OH ($m/e=96$) с фрагментом K_2OH ($m/e=95$), которое приходит в соответствие с KOH ($m/e=56$), основной пик KO ($m/e=55$) и KH_2 ($m/e=41$) с фрагментами KH ($m/e=40$) и K ($m/e=39$). Дополнительно наблюдаются следующие соединения гидрино гидрида калия: KH_5 ($m/e=44$) с фрагментарными сериями ($m/e=44-39$), включая KH_2 ($m/e=41$), KH ($m/e=40$) и K ($m/e=39$); двойной ионизационный пик K^+H_5^+ при ($m/e=22$); двойной ионизационный пик K^+H_3^+ при ($m/e=21$) и $\text{K}_2\text{H}(1/p)_n$ $n=1-5$ с сериями фрагмента и соединения ($m/e=83-78$).

Следующие соединения гидрино гидрида натрия, возникающие на фиг. 28A-28B, наблюдаются при повышенной температуре: HNa_2OH ($m/e=64$) с фрагментами Na_2OH ($m/e=63$), NaOH ($m/e=40$), NaO ($m/e=39$) и NaN ($m/e=24$); Na_2H_2 ($m/e=48$) с фрагментами Na_2H ($m/e=47$), Na_2 ($m/e=46$), NaNH_2 ($m/e=25$) и NaN ($m/e=24$); и NaNH_3 ($m/e=26$) с фрагментами NaNH_2 ($m/e=25$) и NaN ($m/e=24$).

Масс-спектр ($m/e=0-200$) получен для образца #1 газовой ячейки при температуре нагревателя образца 243°C . Основные пики наблюдаются, как они обозначены для соединений гидрино гидрида силана и силосана. Присутствуют аналог Si_2H_8 ($m/e=64$) соединения гидрино гидрида дисилана с силосаном, $\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$ ($m/e=78$), аналог Si_3H_{12} ($m/e=96$) соединения гидрино гидрида трисилана с силосаном, $\text{Si}_3\text{H}_{10}\text{O}$ ($m/e=110$) и соединение Si_4H_{16} ($m/e=128$) гидрино гидрида тетрасилана. Также видны пики силана малой массы: Si_2H_4 ($m/e=60$), SiH_8 ($m/e=36$), SiH_4 ($m/e=32$) и SiH_2 ($m/e=30$).

На фиг. 29 представлен масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от криогенно накачанных кристаллов, изолированных от чашки 40°C реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, со-

держашего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #2 газовой ячейки) с температурой образца 225°C. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4.

Масс-спектры (m/e=0-200) паров от кристаллов, приготовленных из темно-окрашенной полосы на верхней части реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W при температуре нагревателя образца 253°C (образец #3A газовой ячейки) и при температуре нагревателя образца 216°C (образец #3B газовой ячейки) показаны на фиг. 30А и 30В соответственно. Показаны обозначения соединений гидрино гидрида с основной компонентой и фрагментарные пики силана. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4.

Спектр образца #3А газовой ячейки, показанный на фиг. 30А, имеет основные пики примерно при m/e=64 и m/e=128.

Иод имеет пики при этих позициях; таким образом, масс-спектр кристаллов иода получен при идентичных условиях. Иод был частично исключен как обозначение для пиков с учетом недостаточного согласования масс-спектра иода, показанного на фиг. 31, со спектром образца #3А газовой ячейки, показанным на фиг. 30А. Например, двойной ионизационный пик атомарного иода при m/e=64 сравнительно с одионичным ионизационным пиком при m/e=128 имеет противоположное отношение высоты, чем для соответствующих пиков масс-спектров образца #3А газовой ячейки. Последний спектр также обладает другими пиками, такими как пики силана, ненаблюдаемые в спектре иода. Пики по фиг. 30А при m/e=64 и m/e=128 обозначены для соединений гидрино гидрида силана. Стехиометрия уникальна в том, что химические формулы для нормальных силанов те же, что и для щелочей; тем самым формула для гидрино гидрида силанов - Si_nH_{4n} , что показывает уникальную мостиковую водородную связь. Только обычные силаны SiH_4 и Si_2H_6 неограниченно стабильны при 25°C. Обычные силаны более высокого порядка распадаются, давая водород и моно- или дисилан, возможно показывая SiH_2 как промежуточное вещество. Кроме того, обычные соединения силана сильно реагируют с кислородом [F.A.Cotton, G.Wilkinson, Современная неорганическая химия, четвертое издание, John Wiley & Sons, Нью-Йорк, с.383-384]. Необычно, что настоящий образец фильтруется из водного раствора в воздухе. Образец содержит воду, как показано водным семейством при (m/e=16-18) и аналог Si_2H_8 соединения гидрино гидрида дисилана связан с водой, тем

самым приводя соединение $Si_2H_8 \cdot H_2O$ к последовательным потерям всех H в сериях (m/e=82-72) для получения Si_2O (m/e=72). Si_4H_{16} (m/e=128), соединение гидрино гидрида тетрасилана и Si_6H_{24} (m/e=192), соединение гидрино гидрида гексосилана, также видны с соответствующими фрагментарными пиками. Кроме того, видны фрагментарные пики силанов малой массы: SiH_8 (m/e=36), SiH_4 (m/e=32) и SiH_2 (m/e=30). Спектр образца #3В газовой ячейки, показанный на фиг. 30В, также имеет основные пики при значениях около m/e=64 и m/e=128, которые обозначены для соединений гидрино гидрида силана. Присутствуют аналог Si_2H_8 (m/e=640) соединения гидрино гидрида силана с силоксаном, Si_2H_6O (m/e=78), аналог Si_3H_{12} (m/e=96) соединения гидрино гидрида трисилана с силоксаном, $Si_3H_{10}O$ (m/e=110) и соединение Si_4H_{16} (m/e=142). Также видны фрагментарные пики силана малой массы: SiH_8 , (m/e=36), SiH_4 (m/e=32) и SiH_2 (m/e=30).

Масс-спектр (m/e=0-110) паров от кристаллов с корпуса реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #4 газовой ячейки) при температуре нагревателя образца 226°C показан на фиг. 32. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4.

Область энергии связи 0-75 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) высокого разрешения перекристаллизованных кристаллов, приготовленных из реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #4 газовой ячейки), соответствующая масс-спектру, приведенному на фиг. 32, показана на фиг. 33. Обзорное сканирование показывает, что перекристаллизованные кристаллы были в виде соединения чистого калия. Изолирование чистых соединений гидрино гидрида из газовой ячейки является средством исключения примесей из формы XPS, что попутно исключает примеси как альтернативное обозначение для пиков ионов гидрино гидрида. Никакие примеси не присутствуют в обзорном спектре, который может быть предназначен для пиков в области низкой энергии связи. За исключением калия при 18 и 34 эВ и кислорода при 23 эВ никакие другие пики в области низкой энергии связи не могут быть обусловлены известными элементами. Соответственно любые другие пики в этой области должны быть обусловлены новыми соединениями. Пики ионов гидрино гидрида $H(n=1/p)$ для p=3 до p=16, пики калия, K, и пик кислорода, O, идентифицированы на фиг. 33. Согласование с результатами для кристаллов, изолированных от электролитических ячеек, систематизированными на фиг. 22, является очень хорошим.

Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от криогенно накачаных кристаллов, изолированных от чашки 40°C реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор RbI , нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W (образец #5 газовой ячейки) при температуре образца 205°C показан на фиг. 34А. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4. Масс-спектры ($m/e=0-200$) образца #5 газовой ячейки при температуре образца 201°C и при температуре образца 235°C показаны на фиг. 34В и фиг. 34С соответственно. Показаны обозначения соединений гидрино гидрида силана с основной компонентой и силосана и фрагментарные пики силана.

Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов из реактора гидрино гидрида с газоразрядной ячейкой, содержащей катализатор KI и Ni электроды при температуре нагревателя образца 225°C показан на фиг. 35. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4. Никаких кристаллов не было получено, когда NaI замещал KI .

Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов из реактора гидрино гидрида с ячейкой с плазменной горелкой при температуре нагревателя образца 250°C показан на фиг. 36 с обозначениями соединений гидрино гидрида алюминия с основной компонентой и фрагментарными пиками. Обозначения исходных пиков соединений гидрино гидрида с основной компонентой с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4.

Необычный уступ присутствует на пике $m/e=28$, обусловленный соединением гидрино гидрида AlH_2 ($m/e=29$) с фрагментами AlH ($m/e=28$) и Al ($m/e=27$). Соединение гидрино гидрида алюминия также присутствует как димер, Al_2H_4 с сериями ($m/e=58-54$). Никаких пиков соединения гидрино гидрида не наблюдалось, когда NaI замещает KI .

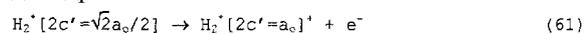
Присутствие NaSiO_2H_6 согласуется с элементарным анализом при помощи XPS, которая показывает, что образцом плазменной горелки был преимущественно SiO_2 , как показано в табл.8. Источником является кварц горелки, который протравлен в процессе работы. Травление кварца также наблюдается при работе реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой.

Масс-спектры как функция времени водорода ($m/e=2$ и $m/e=1$), воды ($m/e=18$, $m/e=2$ и $m/e=1$), двуокиси углерода ($m/e=44$ и $m/e=12$), фрагмента CH_3^+ углеводорода ($m/e=15$) и углерода ($m/e=12$), наблюдаемые при записи масс-спектров кристаллов от реакторов гидрино гидрида с электролитической ячейкой, газовой ячейкой, газоразрядной ячейкой и ячейкой с плазменной горелкой, показаны на фиг. 37.

Спектры представляют спектр водорода, в котором интенсивность ионного тока при $m/e=2$ и $m/e=1$ выше, чем она для $m/e=18$, даже когда водород не инжектирован в спектрометр. Источник не сочетается с углеводородами. Источник предназначен для соединений водорода с увеличенной энергией связи, приведенных в разделе "Дополнительные соединения водорода с увеличенной энергией связи". Энергия ионизации возрастает от $IP=70$ эВ до $IP=150$ эВ. Ионные токи при $m/e=2$ и $m/e=18$ возрастают, тогда как ионный ток при $m/e=1$ уменьшается, показывая, что образуется более стабильный молекулярный ион типа водорода (молекулярный ион дигидрино). Молекулярный ион дигидрино реагирует с молекулой дигидрино для формирования $\text{H}_4^+(1/p)$ (уравнение (32)). $\text{H}_4^+(1/p)$ служит обозначением присутствия молекул дигидрино и молекулярных ионов, включающих те, которые формировались путем фрагментации соединений водорода с увеличенной энергией связи в масс-спектрометре, как демонстрируется на фиг. 26D (электролитическая ячейка с катализатором K_2CO_3), фиг. 30А (газовая ячейка с катализатором KI), фиг. 34В и 34С (газовая ячейка с катализатором RbI) и фиг. 35 (газоразрядная ячейка с катализатором KI).

13.3. Идентификация молекулы дигидрино при помощи масс-спектроскопии

Первая энергия ионизации, IP_1 , молекулы дигидрино



составляет $IP_1 = 62,27$ эВ ($p=2$ в уравнении (29)); тогда как первая энергия ионизации обычного молекулярного водорода равна $15,46$ эВ. Таким образом, используется возможность применения масс-спектроскопии для выделения $\text{H}_2[2c' = \sqrt{2}a_0]$ из $\text{H}_2^* [2c' = a_0/\sqrt{2}]$ на основе большой разности между энергиями ионизации двух разновидностей. Дигидрино идентифицируется масс-спектроскопией как разновидность с отношением массы к заряду, равным двум ($m/e=2$), которая имеет больший потенциал ионизации, чем этот потенциал обычного водорода, путем регистрации ионного тока как функции энергии электронной пушки.

13.3.1. Сбор и подготовка образца

13.3.1.1. Электролитические образцы с полым катодом

Водородный газ собирается в откачанном полом никелевом катоде электролитической ячейки с водным карбонатом калия и электролитической ячейки с водным карбонатом натрия. Каждый катод уплотняется на одном конце и на другом конце связан в реальном времени с масс-спектрометром.

Электролиз выполняется с водным карбонатом натрия либо калия в вакуумном закрытом сосуде Дьюара на 350 мл (Pore Scientific, Inc., Menomonee Falls, WI) с платиновым сетчатым анодом и никелевым трубчатым катодом длиной 170 см ($\text{Ni } 200$, внешний диа-

метр 0,0625 дюймов, внутренний диаметр 0,0420 дюймов, номинальная толщина стенки 0,010 дюймов, MicroGroup, Inc., Medway, MA). Катод намотан в спираль длиной 3,0 см при диаметре 2,0 см. Один конец катода уплотнен над электролитом при помощи штуцера Swagelock и заглушки (Swagelock Co., Solon, OH). Другой конец соединен непосредственно с игольчатым клапаном на отборочном канале квадрупольного масс-спектрометра Dycor System 1000 (модель D200 MP, Ameteh, Inc., Питсбург, Пенсильвания).

13.3.1.2. Контрольный водородный образец

Контрольный водородный газ имеет ультравысокую чистоту (MG Industries).

13.3.1.3. Электролитические газы от рекомбинатора

В процессе электролиза водного карбоната калия MIT Lincoln Laboratories наблюдалось длительное превышение мощности 1-5 Вт с отношениями выход/вход свыше 10 в отдельных случаях по отношению к входной мощности ячейки, уменьшенной на энтальпию полученного газа [C.W.Haldeman, G.W.Savoye, G.W.Iseler, H.R.Clark, VIT Lincoln Laboratories Excess Energy Cell Final report ACC Project 174(3), April 25, 1995]. В этих случаях выход мощности составляет от 1,5 до 4 раз от интегрированной вольт-амперной мощности входа. Эффективность Фарадея измеряется объемно путем непосредственного водного замещения. Электролитические газы проходят через рекомбинатор из окиси меди и абсорбционный трубчатый анализатор Барреля (Burgell) многократно до тех пор, пока объем обработанного газа не остается неизменным. Обработанные газы передаются к фирме BlackLight Power Corporation, Malvern, Пенсильвания и анализируются с помощью масс-спектропии.

13.3.1.4. Образец газовой ячейки

Химическое инженерное отделение Университета Пенсильвании определяет выработку тепла, связанного с образованием гидрино, при помощи калориметра Калвета (Calvet). Инструмент, использованный для измерения тепла реакции, содержит цилиндрический калориметр теплового потока (International Termal Instrument Co., Модель SA-100-1). Стенки цилиндрического калориметра со структурой термоукладки содержат два набора термоэлектрических спаев. Один набор спаев находится в тепловом контакте с внутренней стенкой калориметра при температуре T_i , а второй набор термоэлектрических спаев - в тепловом контакте с внешней стенкой калориметра при температуре T_e , которая поддерживается постоянной с помощью печи с усиленной конвенцией. Когда тепло возникает в ячейке калориметра, калориметр радиально передает постоянную долю этого тепла внутрь окружающего поглотителя тепла. Температурный градиент ($T_i - T_e$) прошедшего тепла устанавливается между двумя наборами спаев тер-

моукладки. Этот температурный градиент образует напряжение, которое сравнивается с линейным напряжением по кривой калибровки мощности для получения мощности реакции. Калориметр прокалиброван прецизионным резистором и источником фиксированного тока при уровнях мощности, представляющих мощность реакции при действии катализатора. Постоянная калибровки калориметра Калвета не чувствительна к потоку водорода сверх диапазона условий испытаний. Во избежании коррозии для поддержания реакции используется цилиндрический реактор 304 из нержавеющей стали, обработанный машинным образом для подгонки к внутренней области калориметра. Для поддержания системы изотермической реакции и улучшения стабильности базовой линии калориметр помещается в промышленную печь с усиленной конвенцией, которая работает при 250°C. Кроме того, калориметр и реактор закрыты в кубическом изолированном боксе, сконструированном Durok (United States Gypsum Co.), и стекловолокном для дальнейшего демпфирования термических осцилляций в печи. Более сложное описание инструмента и способов дается Филипс [M.C.Bradford, J.Phillips, Klanchar, Rev. Sci. Instrum., 66, (1), январь 1966, с.171-175].

Ячейка Калвета на 20 см³ содержит нагретую намотанную секцию из платиновой проволоочной нити 0,25 мм приблизительно 18 см в длину и 200 мг порошка KNO₃ в кварцевой лодочке, подогнанной внутри катушки из нити и нагрываемой нитью.

Калориметрические испытания дают исключительные результаты [J. Phillips, J. Smith, S.Kurtz "Отчет по калориметрическим исследованиям образования гидрино, катализированного в газовой фазе". Окончательный отчет за период октябрь-декабрь 1966, 1 января 1997]. В трех отдельных опытах вырабатывалось от 10 до 20 кДж в диапазоне 0,5 Вт при подводе к ячейке примерно 10⁻³ молей водорода. Это является эквивалентом генерации 10⁷ Дж/моль водорода, если сравнить с 2,5·10⁵ Дж/моль водорода, ожидаемого для стандартного сгорания последнего. Таким образом, общее полученное тепло производится в 100 раз большим, чем это объясняется обычной химией, однако, такие результаты полностью согласуются с процессом катализа водорода. Катализ возникает, когда молекулярный водород диссоциируется горячей платиновой нитью и атомарный водород контактирует с газообразным катализатором K⁺/K⁺ от порошка KNO₃ в кварцевой лодочке, нагретого и испаренного нитью.

После калориметрического испытания газы от ячейки Калвета собираются в откачанной колбе из нержавеющей стали и отгружаются к BlackLight Power Corporation, Malvern, Пенсиль-

вания, где они анализируются при помощи масс-спектропии.

13.3.2. Масс-спектропия

Масс-спектропия выполняется квадрупольным масс-спектрометром Dycor System 1000 модели #D200MP с вакуумной системой Turbo 60 NOVAC Dri-2. Энергия ионизации калибрована в пределах +1 эВ.

Масс-спектры газов, проникающих к никелевому трубчатому катоду, уплотненному на одном конце и связанному на другом конце в реальном времени с масс-спектрометром, получены для ячеек электролиза карбоната калия и ячеек электролиза карбоната натрия. Интенсивность пиков $m/e=1$ и $m/e=2$ регистрируется при изменении потенциала ионизации (IP) масс-спектрометра. Давление газа образца в масс-спектрометре поддерживается одинаковым для каждого эксперимента путем регулирования иглы масс-спектрометра. Полный диапазон масс до $m/e=200$ измеряется при IP=70 эВ после определений при $m/e=1$ и $m/e=2$.

13.3.3. Результаты и обсуждение

Результаты масс-спектропического анализа ($m/e=2$) опыта с карбонатом калия и опыта с карбонатом натрия при изменении потенциала ионизации газов от уплотненного никелевого трубчатого катода, связанного с масс-спектрометром, приведены в табл. 5 и 6 соответственно. Для контроля карбоната натрия интенсивность сигнала в основном постоянна с IP, тогда как в случае газов от электролитической ячейки с карбонатом калия сигнал для $m/e=2$ существенно возрастает, когда энергия ионизации возрастала от 30 до 70 эВ. Присутствует разновидность со значительно большим потенциалом ионизации, чем для молекулярного водорода, где-то между 30-70 эВ. Две разновидности с более высокой ионизируемой массой обозначены для молекулы дигидрино, $H_2^* [2c'=a_0/\sqrt{2}]$.

Таблица 5. Парциальные давления при $m/e=2$ с энергиями ионизации -30 эВ и -70 эВ газов, проникающих к Ni трубчатому катоду в процессе электролиза водного K_2CO_3

IP	Номер опыта			
	1	2	3	4
-30 эВ	1,2E-09	2,9E-08	7,3E-06	2,3E-08
-70 эВ	6,4E-09	9,6E-08	2,0E-07	1,1E-07
Продолжение табл. 5				
IP	Номер опыта			
	5	6	7	8
-30 эВ	3,5E-08	3,1E-08	9,4E-08	3,4E [*] -08
-70 эВ	1,6E-07	1,3E-07	4,0E-07	1,2E [*] -07

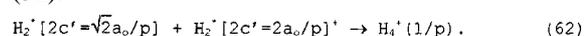
*E - модуль прочности (кг/см²)

Таблица 6. Парциальные давления при $m/e=2$ с энергиями ионизации -30 эВ и -70 эВ газов, проникающих к Ni трубчатому катоду в процессе электролиза водного Na_2CO_3

IP	Номер опыта		
	1	2	3
-30 эВ	1,1E-08	6,7E-08	1,6E-08
-70 эВ	9,4E-09	5,0E-08	1,7E-08

Масс-спектр ($m/e=0-50$) газов от Ni трубчатого катода электролитической ячейки K_2CO_3 ,

связанной с масс-спектрометром, показан на фиг. 38. Никаких пиков не наблюдалось вне этого диапазона. Когда энергия ионизации возрастала от 30 эВ до 70 эВ, наблюдался пик $m/e=4$. Пик $m/e=4$ не наблюдался в случае, когда Na_2CO_3 замещает K_2CO_3 или в случае масс-спектра газа водорода высокой чистоты. Только известным элементом, который дает пик $m/e=4$, является гелий, который не присутствовал в электролитической ячейке, а катод связан с масс-спектрометром, находящимся при высоком вакууме. Гелий далее исключается при отсутствии пика $m/e=5$, который всегда присутствует со смесями гелия и водорода, но он не наблюдается на фиг. 38. Из этих данных гидрино производятся в гидриде никеля согласно уравнению (35). Молекула дигидрино имеет большую скорость диффузии в никеле, чем водород. Дигидрино соотносится с масс-спектрометрическим пиком $m/e=4$. Реакция следует из уравнения (32).



$H_4^+(1/p)$ служит обозначением присутствия молекул дигидрино.

Масс-спектр ($m/e=0-50$) образца MIT, содержащего нерекombинируемый газ от электролитической ячейки K_2CO_3 , показан на фиг. 39. При возрастании энергии ионизации от 30 до 70 эВ наблюдался пик $m/e=4$, обозначенный как $H_4^+(1/p)$. Пик служит обозначением присутствия молекул дигидрино.

Выходная мощность в зависимости от времени при катализе водорода и реакция на гелий в ячейке Калвета, содержащей нагретую платиновую нить и порошок KNO_3 в кварцевой лодочке, которая нагревается нитью, показаны на фиг. 40. В течение показанного интервала времени водородом производится $2,2 \cdot 10^5$ Дж энергии; тогда как отклик калориметра на гелий (показан смещенным) является положительным следом за отрицательным следом и с равновесием для нулевого отклика. Освобожденная энергия, если весь водород присутствует в закрытой ячейке при процессе сгорания, эквивалентна площади под кривой мощности между двумя временными приращениями ($\Delta T=17$ мин). Сгорание представляет возможность наиболее экзотермической обычной реакции. 10^{-3} молей водорода, добавленных к ячейке Калвета на 20 см^3 , обеспечивали $2 \cdot 10^8$ Дж/моль водорода по сравнению с $2,5 \cdot 10^5$ Дж/моль водорода, ожидаемыми для стандартного сгорания водорода. Большая энтальпия, которая не может объясняться обычной химией, свойственна катализу водорода.

Масс-спектр ($m/e=0-50$) газов от ячейки Калвета Университета Пенсильвании после катализа водорода, который собран в откачанной колбе из нержавеющей стали, показан на фиг. 41А. При возрастании энергии ионизации от 30 эВ до 70 эВ наблюдается пик $m/e=4$, который обозначен для $H_4^+(1/p)$.

Пик служит обозначением присутствия молекул дигидрино. При понижении давления путем откачивания пик $m/e=2$ расщепляется, как показано на фиг. 41В. В этом случае отклик пика $m/e=2$ на потенциал ионизации существенно возрастает. Вводится образец и ионный пик наблюдается возрастающим от $2 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-8}$ при изменении потенциала ионизации от 30 до 70 эВ. Расщепление пика $m/e=2$ и значительный отклик ионного тока на потенциал ионизации далее служат обозначениями для дигидрино.

Масс-спектр ($m/e=0-200$) газов из ячейки Калвета Университета Пенсильвании после катализа водорода, который собирается в откачанной колбе из нержавеющей стали, показан на фиг. 42. Несколько соединений гидрино гидрида идентифицированы, как показано на фиг. 42. Производство дигидрино и соединений гидрино гидрида подтверждает разделение энтальпии для катализа водорода.

Пик $m/e=4$, который указан для $H_4^+(1/p)$, также наблюдается в процессе масс-спектрометрического анализа соединений гидрино гидрида, как описано в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии" и в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)" (например, фиг. 62). Пик $m/e=4$ далее наблюдается в процессе масс-спектрометрии после газового хроматографического анализа образцов, содержащих дигидрино, как показано в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида и дигидрино путем газовой хроматографии с калориметрией разложения соединений гидрино гидрида".

13.4. Идентификация соединений гидрино гидрида и дигидрино путем газовой хроматографии с калориметрией разложения соединений гидрино гидрида

Соединения водорода с увеличенной энергией связи приведены в разделе "Дополнительные соединения с увеличенной энергией связи". Наблюдалось, что NiO формируется и осаждается из отфильтрованного электролита (фильтровальная бумага 110 мм Whatman (Cat.N 1450 110)) электролитической ячейки K_2CO_3 , описанной в разделе "Идентификация гидринов, дигидринов и ионов гидрино гидрида при помощи XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии)". Форма XPS показывает никель, как видно на фиг. 18, и кристаллы, изолированные от электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , содержащей такое соединение, как NiH_n (где n -целое), как показано в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)". Поскольку $Ni(OH)_2$ и $NiCO_3$ крайне нерастворимы в растворе с измеренным $pH=9,85$, источником NiO от растворимого никелевого соединения веро-

ятно является разложение соединений, таких как NiH_n , в NiO. Это проверено путем добавления равного атомного процента $LiNO_3$ и подкисления электролита с HNO_3 для образования нитрата калия. Раствор высушивается и нагревается до плавления при $120^\circ C$, когда фильтровался NiO. Отвержденный расплав растворяется в H_2O и NiO удаляется путем фильтрации. Раствор концентрируется только до появления кристаллов при $50^\circ C$. Причем кристаллы формируются из раствора при комнатной температуре. Кристаллы получают путем фильтрации. Кристаллы перекристаллизуются дистиллированной водой и производится масс-спектрометрия способом, приведенным в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии". Сканируются диапазоны масс $m/e=1-220$ и $m/e=1-120$. Масс-спектр эквивалентен масс-спектрам кристаллов из электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , которая сделана как 1 М в $LiNO_3$ и подкислена с HNO_3 (образец #3 электролитической ячейки масс-спектрометрии показан на фиг. 24 с идентификациями исходного пика, приведенными в табл.4), за исключением того, что присутствуют следующие новые пики соединения гидрино гидрида: $Si_3H_{10}O$ ($m/e=110$), Si_2H_8 ($m/e=64$), SiH_8 ($m/e=36$) и SiH_2 ($m/e=30$). Кроме того, рентгеновская дифракция этих кристаллов показывает пики, которые не могли бы быть обозначены для известных соединений, как приведено в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи XRD" (образец #4 XRD). Также выполняется TOFSIMS. Результаты, аналогичные данным образца #6 TOFSIMS, показаны в табл. 20 и 21.

Алюминиевые аналоги NiH_n , n -целое, производятся в плазменной горелке, как показано на фиг. 36. Ожидается, что они разлагаются при соответствующих условиях и водород освобождается из этих содержащих водород соединений гидрино гидрида. Орто- и параформы молекулярного водорода могут легко разделяться при помощи хроматографии при низких температурах, которая при ее характеристическом времени сохранения является безусловным средством идентификации присутствия водорода в образце. Используется возможность освобождения молекул дигидрино путем термического разложения соединений гидрино гидрида с идентификацией газовой хроматографией.

Молекулы дигидрино могут быть синтезированы согласно уравнению (37) путем реакции протона с атомом гидрино. Реактор гидрино гидрида с газоразрядной ячейкой является источником ионизированных атомов водорода (протонов) и источником атомов гидрино. Катализ атомов водорода возникает в газовой фазе с катализатором, который улетучивается от электродов за счет тока горячей плазмы. Атомы водорода газовой фазы также образуются за счет разряда. Таким образом, используется возмож-

ность синтезирования дигидрино в газоразрядной ячейке с идентификацией при помощи газовой хроматографии.

Водород с увеличенной энергией связи имеет между ядерное расстояние, которое является дробным (1/целое) по сравнению с ним для нормального водорода. Орто- и параформы молекулярного водорода могут легко разделяться хроматографией при низких температурах. Используется возможность применения газовой хроматографии при криогенных температурах для выделения орто- и пара- $H_2[2c'=\sqrt{2}a_0]$ из орто- и пара- $H_2[2c'=\sqrt{2}a_0/p]$ соответственно, а также других молекул дигидрино на основе различий в размерах водорода и дигидрино.

13.4.1. Способы газовой хроматографии

Газовые образцы анализируются газовым хроматографом модели Hewlett Packard 5890 Series II, снабженным детектором с удельной теплопроводностью и колонной PLOT из сплавленного силикатного Rt-глинозема 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм (Restek, Bellefonte, Пенсильвания). Перед каждой серией опытов колонна кондиционировалась при 200°C в течение 18-72 ч. Образцы работают при 196°C, используя He в качестве несущего газа. Колонна 60 м работает с несущим газом при давлении 3,4 фунта/кв.дюйм со следующими скоростями потока: носитель - 2,0 мл/мин, вспомогательный поток - 3,4 мл/мин и эталонный поток - 3,5 мл/мин для общей скорости потока 8,9 мл/мин. Скорость расщепления составляет 10,0 мл/мин.

13.4.1.1. Контрольный образец

Контрольный водородный газ имеет ультравысокую чистоту (MG Industries).

13.4.1.2. Образец плазменной горелки

Соединения гидрино гидроксида формируются в реакторе гидрино гидроксида с плазменной горелкой с катализатором KI способом, описанным в разделе "Образец плазменной горелки". Образец 10 мг помещается в кварцевую трубку с внутренним диаметром 4 мм и длиной 25 мм, которая уплотнена на одном конце и соединена на открытом конце с арматурой Swagelock™, которая подсоединена к механическому вакуум-насосу модели 1402 Welch Duo Seal и к перегородочному проходу. Устройство откачивается до давления между 25 и 50 мм рт.ст. Водород вырабатывается путем термического разложения соединений гидрино гидроксида. Нагревание производится в разреженной кварцевой камере, содержащей образец, при помощи внешнего нихромового проволочного нагревателя. Образец нагревается с приращениями 100°C путем изменения напряжения трансформатора нихромового нагревателя. Газ, освобожденный из образца, собирается герметичным шприцем на 500 мл через перегородочный проход и сразу инжектируется в газовый хроматограф.

13.4.1.3. Образец катода с покрытием

Молекулы дигидрино образуются в разреженной камере путем термического разложения

соединений гидрино гидроксида. Источник соединений гидрино гидроксида имеет покрытие из никелевой проволоки диаметром 0,5 мм от электролитической ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединения водорода с увеличенной энергией связи (электролитическая ячейка VLP). Проволока просушивается и нагревается до температуры около 800°C. Нагревание производится в вакуумированной кварцевой камере путем пропуска тока через катод. Образцы отбираются и анализируются при помощи газовой хроматографии.

Никелевый проволочный катод длиной 60 м из электролитической ячейки с карбонатом калия намотан на полую кварцевую трубку с внешним диаметром 7 мм и длиной 30 см и вставляется в кварцевую трубку длиной 40 см с внешним диаметром 12 мм. Большая кварцевая трубка уплотняется на обоих концах арматурой Swagelock™ и подсоединяется к механическому вакуум-насосу модели 1402 Welch Duo Seal с сильфонным клапаном серии "H" Nupro™ из нержавеющей стали. Трубка терморного вакуумного манометра и резиновая перегородка устанавливаются на боковой стороне насоса. Никелевый проволочный катод соединяется проводниками через арматуру Swagelock™ с трансформатором 220 В. Устройство, содержащее никелевую проволоку, откачивается до давления между 25 и 50 мм рт.ст. Проволока нагревается в диапазоне температур путем изменения напряжения трансформатора. Газ, выделенный от нагретой проволоки, собирается газонепроницаемым шприцем на 500 мл через установленный перегородочный проход и сразу инжектируется в газовый хроматограф. Белые кристаллы соединений водорода с увеличенной энергией связи, которые термически не разлагаются, криогенно накачиваются к холодным концам вакуумированной трубки. Это представляет способ очистки таких соединений согласно изобретению.

Масс-спектр ($m/e=0-50$) газов от нагретого никелевого проволочного катода был получен по записи газового хроматографа.

13.4.1.4. Образец газоразрядной ячейки

Катализ водорода для формирования гидрино возникает в газовой фазе с катализатором KI, который улетучивается от электродов за счет тока горячей плазмы. Атомы водорода в газовой фазе возникают при разряде. Молекулы дигидрино синтезируются с использованием газоразрядной ячейки, описанной в разделе "Образец газоразрядной ячейки", путем:

- 1) размещения раствора катализатора внутри лампы и высушивания его для формирования покрытия на электродах, 2) вакуумирования системы при 10-30 мтор в течение нескольких часов для удаления примесных газов и остаточного растворителя, 3) заполнения разрядной трубки водородом при давлении в несколько тор

и выполнения дугового разряда по меньшей мере в течение 0,5 ч. Хроматографическая колонна погружается в жидкий азот и соединяется с детектором удельной теплопроводности газового хроматографа. Газы протекают через рекомбинатор из 100% CuO и анализируются при помощи газовой хроматографии в реальном времени, используя трехходовой клапан.

Масс-спектр ($m/e=0-50$) газов от разрядной трубки KI в реальном времени с масс-спектрометром получается по записи газового хроматографа.

13.4.2. Способы адиабатной калориметрии

Энтальпия реакции разложения образца катода с покрытием измеряется адиабатным калориметром, содержащим устройство разложения, описанное выше, которое подвешено в изолированном сосуде, имеющем 12 л дистиллированной воды. Для определения энтальпии реакции разложения используется повышение температуры воды. Перед каждым экспериментом вода стабилизируется в течение одного часа. Непрерывное лопастное перемешивание устанавливается при заданных об/мин для исключения температурных градиентов в воде без ввода измеряемой энергии. Температура воды измеряется двумя термомпарами типа К. Температура холодного спая используется для контроля изменений комнатной температуры. Точки данных берутся каждую десятую секунды, усредняются каждые десять секунд и записываются компьютерной системой сбора данных (DAS). Эксперимент проходит при температуре проволоки 800°C, определенной путем измерения сопротивления, которая подтверждается оптической пирометрией. Для контрольных газов в типовом случае необходимы 600 Вт электрической входной мощности для поддержания проволоки при этой температуре. Входная мощность к нити регистрируется по времени счетчиком полной электрической мощности Кларка Гесса (Clarke Hess) с аналоговым выходом к компьютерной системе сбора данных (DAS). Баланс мощности для калориметра представляет

$$0 = P_{input} - (mC_p dT/dt + P_{loss} - P_0), \quad (63)$$

где P_{input} - входная мощность, измеренная ваттметром, m - масса воды (12000 г), C_p - удельное тепло воды (4,184 Дж/г °C), dT/dt - скорость изменения температуры вода, P_{loss} - потери мощности водного резервуара для окружений (отклонение от адиабатности), которые измерялись как пренебрежимо малые в температурном диапазоне испытаний, и P_0 - мощность, выделенная из реакции разложения соединения гидрино гидроксида.

Рост температуры отражается графически в зависимости от общей входной энтальпии. Используя 12000 г как массу воды и удельное тепло воды 4,184 Дж/г °C, теоретический наклон составляет 0,020°C/кДж. В эксперименте используется непромытый никелевый проволочный катод длиной 60 м из электролитиче-

ской ячейки K_2CO_3 , которая производит $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (электролитическая ячейка BLP). Элементы контроля содержат гидрированную водородным газом никелевую проволоку (NI 200 0,0197 дюйма, HTN36NOAG1, Al Wire Tech, Inc.) и катодные проволоки из идентичной электролитической ячейки Na_2CO_3 .

13.4.3. Энтальпия реакции разложения соединений гидрино гидроксида и результаты газовой хроматографии

13.4.3.1. Результаты измерения энтальпии

Результаты измерения энтальпии реакции разложения соединений гидрино гидроксида, полученные с адиабатным калориметром, показаны на фиг. 43 и в табл.7. Проволоки из электролитической ячейки Na_2CO_3 и гидрированные свежие никелевые проволоки обеспечивают наклон роста температуры воды в зависимости от интегрированной входной энтальпии, которые идентичны теоретическому наклону (0,020°C/кДж). Каждый проволочный катод из ячейки K_2CO_3 обеспечивает результат, который существенно отклоняется от теоретического наклона, и существенно меньшая входная мощность необходима для поддержания проволоки при 800°C, как показано в табл.7. Результаты показывают, что реакция разложения соединений гидрино гидроксида является очень экзотермичной. В лучшем случае энтальпия составляла 1 МДж (255°C x 12000 г x 4,184 Дж/г °C - 250 кДж), освобожденный за 30 мин (25°C x 12000 г x 4,184 Дж/г °C/693 Вт).

Таблица 7. Результаты измерения энтальпии реакции разложения соединений гидрино гидроксида, использующие адиабатный калориметр со свежими никелевыми проволоками и катодами из электролитической ячейки Na_2CO_3 и электролитической ячейки K_2CO_3 , которые производят $6,3 \cdot 10^8$ Дж энтальпии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи (электролитическая ячейка BLP)

Контроль свежей проволоки		Средний наклон			
Опыт	Входная мощность (Вт)	Наклон (°C/кДж)	(°C/кДж)		
1	151	0,017			
2	345	0,018			
3	452	0,017			
4	100	0,017	0,017		
Контроль карбоната натрия					
Опыт	Входная мощность (Вт)	Наклон (°C/кДж)	Средний наклон (°C/кДж)		
1	354	0,020			
2	272	0,016			
3	288	0,017			
4a	100	0,017			
4b	100	0,018	0,018		
Карбонат калия					
Опыт	Входная мощность (Вт)	Наклон (°C/кДж)	Средний наклон (°C/кДж)	Выходная мощность (Вт)	P_D (Вт)
1a	152	0,082		693	541
1b	172	0,074		706	534
2	186	0,045		464	278
3	182	0,050		503	321
4	138	0,081		622	484
5a	103	0,062		357	254
5b	92	0,064		327	235

5с 99 0,094 517 418

13.4.3.2. Результаты газовой хроматографии

Газовая хроматография нормального водорода дает время удержания для параводорода и ортоводорода как 12,5 и 13,5 мин соответственно. Для образца плазменной горелки, отобранного из ловушки соединения гидрино гидрида (фильтровальная бумага), газовый хроматографический анализ газов, освобожденных путем нагревания с приращениями 100°C в температурном диапазоне от 100 до 900°C показывает отсутствие водорода, освобожденного при лю-

Таблица 8. Концентрация элементов, детектированных XPS (в атомных %)

Образец	Na	I	O	C	Cl	Si	Al	K	Mg	K/I
Коллектор	1,1	0,4	61,3	6,4	0,5	28,2	0,1	2,0	0,1	5
Фильтровальная бумага	0,2	2,3	60,0	6,0	0,1	28,5	0,1	2,8	0,1	1,2
KI	3,4	23,1	8,8	34,3	1,7	0,0	0,0	28,6	0,1	1,2

Форма XPS образца, собранного от коллектора горелки, примечательна в том, что отношение калия к иоду составляет пять, тогда как такое отношение составляет 1,2 для образца, отобранного из ловушки соединения гидрино гидрида (фильтровальная бумага). Формы EDS и XPS образца, собранного из коллектора горелки, показывают элементарный состав преобладающих SiO₂ и KI с малыми количествами алюминия, кремния, натрия и магния. Масс-спектр образца, отобранного из коллектора горелки, показан на фиг. 36, которая демонстрирует соединения гидрино гидрида, согласующиеся с элементарным составом. Ни один из идентифицированных элементов не известен для сохранения и освобождения водорода в температурном диапазоне 400-500°C. Эти данные показывают, что кристаллы из плазменной горелки содержат водород и фундаментально отличны от известных соединений. Эти результаты без разъяснения принципа соответствуют и идентифицируют соединения водорода с увеличенной энергией связи согласно изобретению.

Газовый хроматографический анализ (коллонна 60 м) водорода высокой чистоты иллюстрируется на фиг. 45. Результаты газового хроматографического анализа нагретого никелевого проволочного катода показаны на фиг. 46. Результаты показывают, что определена новая форма молекулы водорода на основании присутствия пиков с временами миграции, сопоставимыми, но заметно отличными от этих времен для пиков нормального водорода. Масс-спектр (m/e=0-50) газов от нагретого никелевого проволочного катода получен после записи газового хроматографа. При возрастании энергии ионизации от 30 до 70 эВ наблюдается пик m/e=4, что эквивалентно показанному на фиг. 41А. Гелий не наблюдается в газовом хроматографе.

бой температуре. Для образца плазменной горелки, отобранного из коллектора горелки, газовый хроматографический анализ газов, освобожденных путем нагревания с приращениями 100°C в температурном диапазоне от 100 до 900°C, показывает наличие водорода, освобожденного при 400 и 500°C. Газовая хроматограмма газов, освобожденных из образца, отобранного из коллектора плазменной горелки, когда образец нагревается до 400°C, показана на фиг. 44. Элементарный анализ образцов плазменной горелки выполняется при помощи EDS и XPS. Концентрация элементов, детектированных XPS, в атомных процентах приведена в табл.8.

Пик m/e=4 обозначен для H₄⁺(1/p). Реакция следует из уравнения (32). H₄⁺(1/p) служит как обозначение присутствия молекул дигидрино.

Фиг. 47 показывает пики, обозначенные для H₂*[2c'=√2a₀/2], H₂*[2c'=√2a₀/3] и H₂*[2c'=√2a₀/4]. Результаты показывают, что детектируются новые формы молекул водорода на основании присутствия пиков, которые не реагируют с рекомбинатором при временах миграции, заметно отличных от этих времен для пиков нормального водорода. Опыт с контрольным водородом (фиг. 45) до и после получения результата на фиг. 47 показывает отсутствие пиков, обусловленных рекомбинацией в рекомбинаторе со 100% CuO. Масс-спектр (m/e=0-50) газов из разрядной трубки KI в реальном времени с масс-спектрометром получен после записи газового хроматографа. При возрастании энергии ионизации от 30 до 70 эВ наблюдается пик m/e=4, который эквивалентен пику, показанному на фиг. 41А. Реакция следует из уравнения (32). H₄⁺(1/p) служит как обозначение присутствия молекул дигидрино. При снижении давления путем откачки расщепление пика m/e=2 эквивалентно показанному на фиг. 41В. В этом случае отклик пика m/e=2 на потенциал ионизации значительно увеличивается. Расщепление пика m/e=2 и значительный отклик ионизационного тока на потенциал ионизации являются дальнейшими указаниями на присутствие дигидрино.

13.4.4. Обсуждение

Результаты калориметрии реакции разложения соединений водорода с увеличенной энергией связи не могут быть объяснены обычной химией. Дополнительно к новой химической активности другие испытания подтверждают соединения водорода с увеличенной энергией связи. Катод электролитической ячейки K₂CO₃ BLP, описанный в разделе "Кристал-

лические образцы из электролитической ячейки", удаляется из ячейки без промывки и хранится в пластиковом пакете в течение одного года. Бело-зеленые кристаллы физически собираются от никелевой проволоки. Выполняются элементарный анализ, XPS, масс-спектрометрия и XRD. Элементарный анализ обсуждался в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии". Результаты согласуются с реакцией, даваемой уравнениями (55-57). Результаты XPS показывают присутствие ионов гидрино гидрида. Масс-спектр аналогичен ему для образца #3 электролитической ячейки, показанному на фиг. 24. Наблюдаются соединения гидрино гидрида. Пики наблюдаются в рентгеновской дифракционной форме, которая не могла принадлежать любому известному соединению, как показано в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи XRD (рентгеновской дифракционной спектроскопии)" (образец #1A XRD). Тепло, которое не может быть объяснено обычной химией, и дигидрино наблюдаются путем термического разложения при калориметрии и в исследованиях газовой хроматографии соответственно, как показано в данном описании.

Кроме того, материал на катоде электролитической ячейки K_2CO_3 Termacore также характеризует новую химию термического разложения, а также новые спектроскопические особенности, такие как новые рамановские пики (рамановский образец #1). Образцы из электролита K_2CO_3 , такие как образцы из электролитической ячейки Termacore, показывают новые особенности в широком диапазоне спектроскопических характеристик (XPS (образец #6 XPS), XRD (образец #2 XRD), TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS), FTIR (образец #1 FTIR), NMR (образец #1 NMR) и ESITOFMS (образец #2 ESITOFMS)). Новая химическая активность наблюдается для образца электролита, обработанного HNO_3 . Желто-белые кристаллы, которые формировались на внешнем крае кристаллизационного блюда из подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 Termacore, реагируют с двуокисью серы для образования соединений сульфида, включающих сульфид магния. Реакция идентифицируется XPS. Этот образец также показывает новые особенности в широком диапазоне спектроскопических характеристик (масс-спектрометрия (образцы #5 и #6 электролитической ячейки масс-спектрометрии), XRD (образцы #3 и #3B XRD), TOFSIMS (образец #3 TOFSIMS) и FTIR (образец #4 FTIR)).

Результаты исследований XPS, TOFSIMS и масс-спектрометрии показывают, что кристаллы от ячеек BLP и катодов Termacore, а также кристалл из электролитов могут реагировать с двуокисью серы в воздухе для образования сульфидов. Реакцией может быть окисление силана для образования соответствующего гидрино гидри-

да силоксана с восстановлением двуокиси серы до сульфида. Две водородные разновидности с мостиковыми связями могут быть замещены атомом кислорода. Аналогичная реакция возникает с обычными силанами [F.A.Cotton, G.Wilkinson, Современная неорганическая химия, четвертое издание, John Wiley & Sons, Нью-Йорк, с.385-386].

Как дальнейший пример новой реакционной способности, никелевая проволока от катода электролитической ячейки Termacore реагирует с раствором 0,6M K_2CO_3 /3% H_2O_2 . Реакция является интенсивной и строго экзотермической. Эти результаты без объяснения принципа подтверждают и идентифицируют соединения водорода с увеличенной энергией связи согласно изобретению. Последний результат согласуется с применением соединений водорода с увеличенной энергией связи в качестве твердых топлив.

13.5. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи XRD (рентгеновской дифракционной спектроскопии)

XRD производит измерение рассеяния рентгеновских лучей атомами кристалла, производящее дифракционную картину, дающую информацию о структуре кристалла. Известные соединения могут быть идентифицированы по их характеристической дифракционной форме. XRD используется для идентификации состава каталитического материала с перекрывающим разрядом из ионного водорода: 40% по весу нитрат калия (KNO_3) на пленке Grafoil с 5% по весу 1%-ой Pt на углероде в виде графита до и после подачи водорода к катализатору, как описано на с.57-62 заявки PCT/US 96/07949. Калориметрия выполняется, когда водород поступает для испытания на катализ, как это очевидно из баланса энтальпии. Новый продукт реакции исследуется с использованием XRD. Форма XRD также получена на кристаллах, выращенных на хранимом катоде и изолированных от электролита электролитической ячейки K_2CO_3 , описанной в разделе "Кристаллические образцы от электролитической ячейки".

13.5.1. Экспериментальные способы

13.5.1.1. Образец катализатора с перекрывающим разрядом

Катализ подтверждается калориметрией. Энтальпия, освобожденная катализом (тепло образования), определяется из протекающего водорода в присутствии каталитического материала с перекрывающим разрядом из ионного водорода: 40% по весу нитрат калия (KNO_3) на пленке Grafoil с 5% по весу 1%-ой Pt на углероде в виде графита, путем теплового измерения, то есть преобразования термостолбиком тепла в электрический выходной сигнал, либо путем калориметрии Калвета. Наблюдается установившееся состояние энтальпии реакции более чем 1,5 Вт с протеканием водорода над 20 cm^3 катализатора. Однако энтальпии не наблюдается

при протекании гелия над смесью катализатора. Воспроизводимо наблюдаются значения эн-тальпии, которые выше ожидаемых от реагирования всего водорода, поступающего в ячейку, с водой и наблюдаемый общий энергетический баланс в 8 раз превышает ожидаемый, если весь каталитический материал в ячейке преобразован к самому низкому энергетическому состоянию при помощи "известных" химических реакций. После опыта каталитический материал удаляется из ячейки и экспонируется на воздухе. XRD выполняется до и после опыта.

13.5.1.2. Образцы электролитической ячейки

Соединения гидрино гидрида готовятся в процессе электролиза водного раствора K_2CO_3 , соответствующего переходному катализатору K^+/K^+ . Описание ячейки дано в разделе "Кристаллические образцы из электролитической ячейки". Сборка ячейки показана на фиг. 2. Кристаллы получены из катода или электролита:

Образец #1A. Катод электролитической ячейки K_2CO_3 BLP удаляется из ячейки без промывания и хранится в пластиковом пакете в течение одного года. Бело-зеленые кристаллы физически собираются от никелевой проволоки. Производятся элементарный анализ, XPS, масс-спектропия и XRD.

Образец #1B. Катод электролитической ячейки K_2CO_3 , работавший в Национальных инженерных лабораториях Идахо (INEL) в течение 6 месяцев, идентичный катоду образца #1A, помещается в 28 литров раствора 0,6 M $K_2CO_3/10\% H_2O_2$. Возникает интенсивная экзотермическая реакция, которая вызывает кипение раствора более одного часа. Аликвотная проба раствора концентрируется десятикратно с помощью ротационного выпарного аппарата при $50^\circ C$. Осаждение образуется при комнатной температуре. Кристаллы фильтруются и производится XRD.

Образец #2. Образец готовится путем концентрации электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки Tergasore только до образования желто-белых кристаллов. Выполняются элементарный анализ, XPS, масс-спектропия, TOFSIMS, FTIR, NMR и XRD, как описано в соответствующих разделах.

Образцы #3A и #3B. Каждый образец готовится из кристаллов образца #2 путем 1) подкисления электролита K_2CO_3 электролитической ячейки Tergasore с HNO_3 , 2) концентрации подкисленного раствора до объема 10 см^3 , 3) помещения концентрированного раствора на кристаллизационную чашку и 4) обеспечения медленного формирования кристаллов при комнатной температуре. Желто-белые кристаллы формируются на внешнем крае кристаллизационной чашки (желтый цвет может быть обусловлен поглощением континуума $H(n=1/2)$ в ближнем ультрафиолете, 407 нм). Эти кристаллы содержат образец #3A. Светлые иглы формируются в

центре. Эти кристаллы содержат образец #3B. Кристаллы тщательно разделяются, однако, некоторая примесь кристаллов образца #3B с образцом #3A вероятно все же появляется в незначительной степени. Также получены XPS (образец #10 XPS), масс-спектры (образцы #5 и #6 электролитической ячейки масс-спектропии), спектры TOFSIMS (образцы #3A и #3B TOFSIMS) и спектр FTIR (образец #4 FTIR).

Образец #4. Электролитическая ячейка K_2CO_3 BLP делается 1M в $LiNO_3$ и подкисляется с HNO_3 . Раствор высушивается и нагревается до плавления при температуре $120^\circ C$, образуя NiO. Отвержденный расплав растворяется в H_2O и NiO удаляется путем фильтрации. Раствор концентрируется только до появления кристаллов при $50^\circ C$. Белые кристаллы формируются из раствора при комнатной температуре. Кристаллы получают путем фильтрации и последующей очистки от KNO_3 за счет перекристаллизации с дистиллированной водой.

13.5.1.3. Образец газовой ячейки

Образец #5. Соединения гидрино гидрида готовятся в газовой ячейке паровой фазы с вольфрамовой нитью и KI в качестве катализатора. Высокотемпературная газовая ячейка, показанная на фиг. 4, используется для получения соединений гидрино гидрида, в которых атомы гидрино гидрида формировались из катализа водорода, используя ионы калия и атомы водорода в газовой фазе, как описано для образца газовой ячейки в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектропии". Образец готовится путем 1) промывки соединений гидрино гидрида из чашки ячейки, куда они были предпочтительно криогенно накачаны, достаточным количеством воды для растворения всех растворимых в воде соединений, 2) фильтрации раствора для удаления нерастворимых в воде соединений, таких как металл, 3) концентрации раствора только до образования осаждения с раствором при $50^\circ C$, 4) обеспечения формирования желтовато-красновато-коричневых кристаллов при комнатной температуре, 5) фильтрации и просушки кристаллов перед получением XPS, масс-спектров и XRD.

13.5.2. Результаты и обсуждение

Формы XRD образцов катализатора с перекрывающим разрядом получены в Университете Пенсильвании. Форма XRD перед подачей водорода к катализатору с перекрывающим разрядом показана на фиг. 48. Все пики идентифицируемы и соответствуют исходному материалу катализатора. Форма XRD, следующая за катализом водорода, показана на фиг. 49. Идентифицированные пики соответствуют известным продуктам реакции металла калия с водородом, а также известным пикам углерода. Дополнительно воспроизводимо наблюдается новый неидентифицированный пик. Новый пик без идентифицирующего обозначения при $13^\circ 2\theta$ соот-

ветствует и определяет гидрино гидрид калия и соответствует настоящему изобретению.

Форма XRD кристаллов от хранимого никелевого катода реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #1A) наблюдалась в лабораториях IC и показана на фиг. 50. Идентифицируемые пики соответствуют $KHCO_3$. Кроме того, спектр содержит несколько пиков, которые не согласованы с формой любого из 50000 известных соединений в базе данных. 2-тета и d-интервалы идентифицированных пиков XRD кристаллов от катода реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 приведены в табл. 9. Новые пики без идентификации обозначения, приведенные в табл. 9, подтверждают и идентифицируют соединения гидрино гидрида, соответствующие изобретению.

Таблица 9. 2-тета и d-интервалы неидентифицированных пиков XRD кристаллов от катода реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #1A)

Номер пика (град)	2-Тета	d (Å)
1	11,36	7,7860
3	14,30	6,1939
4	16,96	5,2295
5	17,62	5,0322
6	19,65	4,5168
7	21,51	4,1303
10	26,04	3,4226
11	26,83	3,3230
12	27,34	3,2621
13	27,92	3,1957
19	32,43	2,7612
26	35,98	2,4961
27	36,79	2,4433
33	40,41	2,2319
36	44,18	2,0502
39	46,28	1,9618
40	47,60	1,9104

Помимо этого, в калибровочных лабораториях проводится элементарный анализ кристаллов. Он согласуется с образцом, содержащим $KHCO_3$, однако, процентное содержание атомарного водорода имеет 30%-ое превышение. Масс-спектр аналогичен масс-спектру образца #3 электролитической ячейки масс-спектроскопии, показанному на фиг. 24. Форма XPS содержит пики иона гидрино гидрида H⁺ (n=1/p) для p=2 до p=16, которые частично маскированы доминирующим спектром $KHCO_3$. Эти результаты совместимы с процессом производства $KHCO_3$ и соединений гидрино гидрида из K_2CO_3 путем образования гидринов реактором гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 и реакции гидринов с водой (уравнения (55-57)).

Для образца #1B форма XRD соответствует идентифицируемым пикам $KHCO_3$. Кроме того, спектр содержит неидентифицируемые

пики при значениях 2-тета и d-интервалах, приведенных в табл.10. Новые пики по табл.10 без идентифицирующего обозначения представляют и идентифицируют соединения гидрино гидрида, которые изолированы от катода через реакцию с раствором 0,6M K_2CO_3 /10% H_2O , соответствующую изобретению.

Таблица 10. 2-тета и d-интервалы неидентифицируемых пиков XRD кристаллов, изолированных последующей реакцией катода электролитической ячейки K_2CO_3 INEL с раствором 0,6 M K_2CO_3 /10% H_2O_2 (образец #1B).

2-Тета (град)	d (Å)
12,9	6,852
30,5	2,930
35,9	2,501

Форма XRD кристаллов, приготовленных путем концентрации электролита из электролитической ячейки K_2CO_3 Termacore только до образования осаждения (образец #2), получена в лабораториях IC и показана на фиг. 51. Идентифицируемые пики соответствуют смеси $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1/5H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$. Дополнительно спектр содержит ряд пиков, которые не согласуются с формой любого из 50000 известных соединений в базе данных. 2-тета и d-интервалы идентифицированных пиков XRD кристаллов от катода реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 приведены в табл.11. Новые пики без идентификации обозначения, приведенные в табл.11, представляют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению.

Таблица 11. 2-тета и d-интервалы неидентифицированных пиков XRD кристаллов от реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #2)

Номер пика	2-тета (град)	d (Å)
2	12,15	7,2876
4	12,91	6,8574
8	24,31	3,6614
12	28,46	3,1362
15	30,20	2,9594
31	39,34	2,2906
33	40,63	2,2206
36	43,10	2,0991
40	45,57	1,9905
42	46,40	1,9570
46	47,59	1,9141
47	47,86	1,9006
52	50,85	1,7958
54	51,75	1,7665
56	52,65	1,7386
57	53,81	1,7037
58	54,46	1,6850
60	56,49	1,6292
63	58,88	1,5685
65	60,93	1,5207
66	63,04	1,4747

Дополнительно в калибровочных лабораториях проводится элементарный анализ кристаллов. Он согласуется с образцом, содержащим смесь $K_4H_2(CO_3) \cdot 1,5H_2O$ и $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$, но процентное содержание атомарного водорода превышено, даже если соединение считается как 100% $K_4H_2(CO_3) \cdot 1,5H_2O$. Формы XPS (фиг. 21), TOFSIMS (табл.13 и 14), FTIR (фиг. 68) и NMR (фиг. 73) соответствуют соединениям гидрино гидрида.

Для образца #3А форма XRD соответствует идентифицируемому пикам KNO_3 . Дополнительно спектр содержит неидентифицированные пики при значениях 2-тета и d-интервалах, приведенных в табл.12. Новые пики по табл.12 без идентификации обозначений представляют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению. Обозначение соединений, содержащих ионы гидрино гидрида, подтверждается формой XPS этих кристаллов, показанной на фиг. 21.

Таблица 12. 2-тета и d-интервалы неидентифицированных пиков XRD желто-белых кристаллов, сформированных на внешнем крае кристаллизационной чашки из подкисленного электролита электролитической ячейки Тегмасоге (образец #3А)

2-тета (град)	d (Å)
20,2	4,396
22,0	4,033
24,4	3,642
26,3	3,391
27,6	3,232
30,9	2,894
31,8	2,795
39,0	2,307
42,6	2,124
48,0	1,897

Для образца #3В форма XRD соответствует идентифицируемому пикам KNO_3 . Дополнительно спектр содержит очень мало неидентифицированных пиков для значений 2-тета 20,2 и 22,0, которые принадлежат малой примеси с кристаллами образца #3А. Дополнительно к пикам KNO_3 спектры XPS образцов #3А и #3В содержат те же пики, что и обозначенные для ионов гидрино гидрида на фиг. 19. Однако их интенсивность значительно выше в случае спектра XPS образца #3А по сравнению со спектром образца #3В.

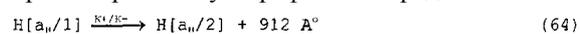
Для образца #4 форма XRD соответствует идентифицируемому пикам KNO_3 . Дополнительно спектр содержит неидентифицированные пики при значении 2-тета 40,3 и d-интервале 2,237, а также при значении 2-тета 62,5 и d-интервале 1,485. Новые пики без идентификации обозначения представляют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению. Обозначение соединений гидрино гидрида подтверждается XPS. Спектр этих кри-

сталлов имеет те же пики XPS ионов гидрино гидрида, что и показанные на фиг. 19. Также производится масс-спектрометрия способом, описанным в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии". Сканируется диапазон масс $m/e=1-220$ и $m/e=1-120$. Масс-спектр эквивалентен ему для образца #3 электролитической ячейки масс-спектрометрии, показанной на фиг. 2, с идентификациями главного пика, приведенными в табл.4, за исключением того, что присутствуют следующие новые пики соединения гидрино гидрида: $Si_3H_{10}O$ ($m/e=110$), Si_2H_8 ($m/e=64$), SiH_8 ($m/e=36$) и SiH_2 ($m/e=30$).

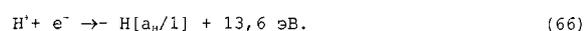
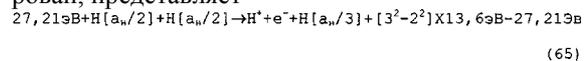
Для образца #5 спектр XRD содержит широкий пик с максимумом при значении 2-тета 21,291 и d-интервале 4,1699 и узкий интенсивный пик при значении 2-тета 29,479 и d-интервале 3,0277. Новые пики без идентификации обозначения представляют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению. Обозначение соединений, содержащих ионы гидрино гидрида, подтверждается XPS. Происхождение желтовато-красновато-коричневого цвета кристаллов приписывается поглощению континуума $H(n=1/2)$ в ближнем ультрафиолете, 407 нм. Это предположение подтверждается результатами XPS, которые показывают большой пик при энергии связи $H(n=1/2)$ 3 эВ (табл.1). Также выполняется масс-спектрометрия, как описано в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии". Масс-спектры показаны на фиг. 28А - 28В и 29, а обозначения пиков даны в табл.4. Наблюдаются соединения гидрино гидрида.

13.6. Идентификация гидрино, соединений гидрино гидрида и образования молекулярного иона дигидрино путем спектроскопии в крайнем ультрафиолете

Катализ водорода детектируется эмиссией (912 Å) в крайнем ультрафиолете (EUV) от переходов атомов водорода для образования гидрино. Принципиальные интересные реакции даются уравнениями (3-5). Соответствующий протон крайнего ультрафиолета представляет



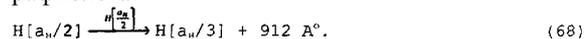
Гидрины могут действовать как катализатор, энергии возбуждения и/или ионизации соответствуют $m \times X$ 27,2 эВ (уравнение (2)). Например, уравнение для поглощения 27,21 эВ, $m=1$ в уравнении (2), $H[a_n/2]$, который ионизирован, представляет



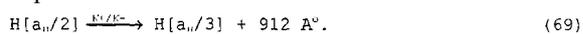
И полная реакция представляет

$$H[a_n/2] + H[a_n/2] \rightarrow H[a_n/1] + H[a_n/3] + [3^2 - 2^2 - 4] \times 13,6 \text{ эВ} + 13,6 \text{ эВ} \quad (67)$$

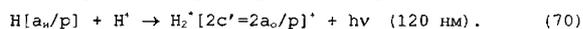
Соответствующий протон крайнего ультрафиолета



Тот же переход также могут быть катализированы ионами калия



Реакция протона с атомом гидрино для образования молекулярного иона дигидрино $H_2^*[2c'=a_0]^+$, соответствующая первой стадии реакции, данной уравнением (37), детектируется спектроскопией EUV. Соответствующий протон крайнего ультрафиолета согласно реакции атома гидрино $H(1/p)$ с протоном представляет



Эмиссия молекулярного иона дигидрино может быть расщеплена из-за связи с вращательными переходами.

Вращательная длина волны, включающая вибрацию, приведенная в разделе "Вибрация молекулярных ионов типа водорода" публикации '96 Mills GUT, соответствует

$$\lambda = \frac{169}{n^2 [J+1]} \text{ мкм}. \quad (71)$$

EUV спектроскопией также детектируются соединения гидрино гидрида с переходами в областях энергий связи иона гидрино гидрида, данных в табл.1, и соответствующие периоды. Реакции возникают в газоразрядной ячейке, показанной на фиг. 52. Из-за крайне малой длины волны излучения, подлежащего детектированию, "прозрачной" оптики не существует. Следовательно, используется безоконное устройство, в котором образец или источник исследуемых разновидностей соединен с тем же вакуумным сосудом, что и решетка, и с детекторами UV спектрометра. Безоконная EUV спектроскопия выполняется со спектрометром крайнего ультрафиолета, который сопряжен с ячейкой дифференциально откачанной соединительной секцией, имеющей ввод и вывод света с малыми отверстиями. Ячейка действует при условиях потока водорода, поддерживающих постоянное давление водорода контроллером массового секундного расхода. Устройство, используемое для исследования спектров в крайнем ультрафиолете газообразных реакций, показано на фиг. 52. Оно содержит четыре основных компонента: газоразрядную ячейку 907, UV спектрометр 991, масс-спектрометр 994 и соединитель 976, который дифференциально откачивается.

13.6.1. Экспериментальные способы

На фиг. 52 показан схематический вид источника света с газоразрядной ячейкой, спектрометра крайнего ультрафиолета (TUV) для безоконной EUV спектроскопии и масс-спектрометра, использованных для наблюдения гидрино, иона гидрино гидрида, соединения водорода с увеличенной энергией связи, образований и переходов молекулярного иона дигидрино. Элементы сегмента устройства по фиг. 52, отмеченного как "А", соответствуют структуре и функции аналогично пронумерованных элементов серии 500 по фиг. 6. Конструкция устройства по фиг. 6 описана выше в разделе "Га-

зоразрядная ячейка". Устройство по фиг. 52 имеет последующие модификации.

Устройство по фиг. 52 далее содержит контроллер 934 массового расхода водорода, который поддерживает давление водорода в ячейке 907 при дифференциальной откачке до 2 мм рт.ст. Газоразрядная ячейка 907 по фиг. 52 содержит резервуар 971 катализатора для KNO_3 или KI, который испаряется из резервуара катализатора путем нагревания нагревателем 972 катализатора с использованием источника 973 питания нагревателя.

Устройство по фиг. 52 имеет масс-спектрометр 995, который представляет квадрупольный масс-спектрометр модели #D 200MP с вакуумной системой NOVAC Dri-2 Turbo 60, соединенной с EUV спектрометром при помощи линии 992 и клапана 993. EUV спектрометр 991 представляет спектрометр области крайнего ультрафиолета McPherson, модель 234/302 VM (вакуумный ультрафиолетовый спектрометр 0,2 м) с канальным электронным умножителем 7979 VUV. Интервал сканирования составляет 0,01 нм, щель впуска и выпуска -30-50 мкм и напряжение детектора - 2400 В. Спектрометр 991 соединен с турбомолекулярным насосом 988 при помощи линии 985 и клапана 987. Спектрометр непрерывно откачивается до 10^{-5} - 10^{-6} мм рт.ст. при помощи турбомолекулярного насоса 988, где давление регистрируется манометром 986 с холодным катодом. EUV спектрометр связан с источником 907 света газоразрядной ячейки соединителем 976, который обеспечивает световую траекторию через выпуск 974 с малым отверстием диаметром 2 мм и выпуск 975 с малым отверстием диаметром 2 мм к апертуре EUV спектрометра. Соединитель 976 дифференциально откачивается до 10^{-4} мм рт.ст. при помощи турбомолекулярного насоса 988, где давление регистрируется манометром 982 с холодным катодом. Турбомолекулярный насос 984 связан с соединителем 976 при помощи линии 981 и клапана 983.

В случае KNO_3 температура резервуара катализатора составляет 450-500°C. В случае катализатора KI температура резервуара составляет 700-800°C. Катод 920 и анод 910 были из никеля. В одном опыте катод 920 был из никелевого пенного материала, покрытого катализатором KI. Для других экспериментов 1) катод представляет полый медный катод, покрытый катализатором KI, а проводящая ячейка 901 является анодом, 2) катод представляет трубчатый полый катод из нержавеющей стали диаметром 1/8 дюйма, проводящая ячейка 901 является анодом, а катализатор KI испаряется непосредственно в центр катода путем нагревания резервуара катализатора до 700-800°C, или 3) катод и анод представлены никелем и катализатор KI испаряется от стенок ячейки, покрытой KI, путем плазменного разряда.

Реакция перехода в паровую фазу непрерывно производится в газоразрядной ячейке 907, так что в ней образуется поток испускания в крайнем ультрафиолете. Ячейка работает при условиях расхода с общим давлением 1-2 мм рт.ст., контролируемым контроллером 934 массового расхода, где водород поступает от бака 980 через клапан 950. Давление 2 мм рт.ст., при котором действует ячейка, значительно превышает давление, приемлемое для UV спектрометра 991; таким образом, соединитель 976 с дифференциальной откачкой служит как "окно" от ячейки 907 к спектрометру 991. Водород, который поступает через малое отверстие 974 впуска на световой траектории, непрерывно откачивается насосами 984 и 988. Катализатор частично испаряется путем нагревания резервуара 971 катализатора или испаряется от катода 920 путем плазменного разряда. Атомы водорода производятся плазменным разрядом. Катализ водорода возникает в газовой фазе при контакте ионов катализатора с атомами водорода. После катализа следует диспропорционализация атомарных гидринов, выражающаяся в испускании протонов непосредственно или в эмиссии, возникающей путем соответствующих реакций для образования молекулярных ионов дигидрино и путем образования ионов и соединений гидрино гидрида. Последующее испускание возникает из-за возбуждения плазмы разновидностей водорода с увеличенной энергией связи и соединений.

13.6.2. Результаты и обсуждение

EUV спектр (20-75 нм), записанный для одиночного водорода и катализа водорода с катализатором KNO_3 , испаренным из резервуара катализатора путем нагревания, показан на фиг. 53. Широкий пик при 45,6 нм с присутствием катализатора относится к реакции рекомбинации электрона калия, даваемой уравнением (4). Предсказанная длина волны составляет 45,6 нм, что согласуется с наблюдаемой длиной волны. Природа уширения пика типична для предсказанного перехода континуума, связанного с реакцией передачи электрона. Широкий пик при 20-40 нм относится к спектрам континуума соединений, содержащих ионы гидрино гидрида $\text{H}(1/8)\text{-H}(1/12)$, а широкий пик при 54-65 нм относится к спектрам континуума соединений, содержащих ион гидрино гидрида $\text{H}(1/6)$.

EUV спектр (90-93 нм), записанный для катализа водорода с катализатором KI, испаренным от никелевого пенного металлического катода путем плазменного разряда, показан на фиг. 54. EUV спектр (89-93 нм), записанный для катализа водорода с пятиходовой поперечной газоразрядной ячейкой из нержавеющей стали, служащей в качестве анода, полым катодом из нержавеющей стали и катализатором KI, испаренным непосредственно в плазму полого катода из резервуара катализатора путем нагревания, который наложен на результаты четырех

контрольных (отсутствие катализатора) опытов, показан на фиг. 55. Наблюдается несколько пиков, которые не присутствуют в спектре одиночного водорода, как показано на фиг. 53. Эти пики принадлежат катализу водорода путем K^+/K^+ (уравнения (3-5), уравнение (64)), где расщепленные линии около 600 см^{-1} относятся к вибрационной связи с газообразными димерами KI, которые содержат катализатор [S.Datz, W.T. Smith, E.H. Taylor, Журнал химической физики, т.34, N2, (1961), с.558-564]. Расщепление линии 91,75 нм, соответствующее катализу водорода за счет вибрационной связи, демонстрируется путем сравнения спектра, показанного на фиг. 54, с EUV спектром (90-92,2 нм), записанным для катализа водорода с катализатором KI, испаренным от полого медного катода путем плазменного разряда, что иллюстрируется на фиг. 56. При достаточной энергии вибрации, обеспеченной катализом водорода, димер предсказывается для диссоциации. Уширенная особенность при 89 нм по фиг. 55 может представлять энергию 0,34 эВ диссоциации димера KI. Вибрационное возбуждение возникает в процессе катализа согласно уравнению (3) при получении эмиссии с меньшей длиной волны для реакции, даваемой уравнением (64), или эмиссии с большей длиной волны в случае, когда переход мгновенно возбуждает вибрационный режим димера KI. Вращательная связь, как и вибрационная связь, также видна на фиг. 55.

В дополнение к линейчатым спектрам, показанным на фиг. 54, 55 и 56, катализ водорода предполагает освобождение энергии через возбуждение нормального водорода, которое могло бы наблюдаться EUV спектроскопией путем исклечения вклада, обусловленного разрядом. Реакция катализа требует атомов водорода и газообразного катализатора, который обеспечивается разрядом. Постоянная времени для снятия плазмы, измеренная осциллографом, составляет менее 100 мкс. Время полураспада атомов водорода имеет различный временной масштаб, около одной секунды [N.V.Sidgwick, Химические элементы и их соединения, т.1, Оксфорд, Clarendon Press, (1950), с.17], а время полураспада атомов водорода от катода из нержавеющей стали после снятия мощности разряда более длительное (от секунд до минут). Давление катализатора было постоянным. Для исключения фоновой эмиссии, непосредственно вызванной плазмой, разряд управляется импульсами с временем отключения от 10 мс до 5 с и временем включения от 10 мс до 10 с. Газоразрядная ячейка представляет пятиходовую поперечную ячейку из нержавеющей стали, которая служит в качестве анода, с полым катодом из нержавеющей стали. Катализатор KI испаряется непосредственно в плазму полого катода из резервуара катализатора путем нагревания.

Получен EUV спектр, аналогичный спектру, показанному на фиг. 55. В течение управ-

ляемого импульсами EUV сканирования примерно при 92 нм темновые отсчеты (управляемая импульсами плазма отключена) при отсутствии катализатора составляют 20+2, тогда как отсчеты в случае катализатора были около 70. Таким образом, энергия, освобождаемая катализом водорода, диспропорционализацией и реакциями соединения и иона гидрино гидроксида, возникает в виде линейчатой эмиссии и эмиссии, обусловленной возбуждением нормального водорода. Время полураспада для химии гидрино с возбужденной эмиссией водорода определяется путем записи спада эмиссии по времени после отключения источника питания. Время полураспада с полым катодом из нержавеющей стали при постоянном давлении пара катализатора определяется примерно от 5 до 10 с.

EUV спектры (20-120 нм), записанные для нормального водорода и соединений гидрино гидроксида, которые возбуждались плазменным разрядом, показаны на фиг. 57 и фиг. 58 соответственно. Положение энергий связи гидрино гидроксида в свободной области показано на фиг. 58. При низкотемпературных условиях разряда ионы гидрино гидроксида связаны с одним или более катионами для образования нейтральных соединений гидрино гидроксида, которые возбуждаются плазменным разрядом для излучения наблюдаемого спектра. Газоразрядная ячейка представляет пятиходовую поперечную ячейку из нержавеющей стали, которая служит в качестве анода, с полым катодом из нержавеющей стали. В случае реакции образования соединений гидрино гидроксида катализатор KI испаряется непосредственно в плазму полого катода из резервуара катализатора путем нагревания. По сравнению со спектром разряда в стандартном водороде, показанным на фиг. 57, спектр соединений гидрино гидроксида с водородом, показанный на фиг. 58, имеет дополнительную особенность при $\lambda=110,4$ нм, а также другие особенности при меньших длинах волн ($\lambda < 80$ нм), которые не представлены в спектре разряда стандартного водорода. Эти особенности возникают в области энергий иона гидрино гидроксида, приведенных в табл.1 и показанных на фиг. 58. Серии особенностей эмиссии наблюдаются в области вычисленной свободной энергии связи иона гидрино гидроксида для $H(1/4)$ 110,38 нм до $H(1/11)$ 22,34 нм. Наблюдаемые особенности возникают при незначительно меньших длинах волн, чем для каждого свободного иона, показанного на фиг. 58. Это согласуется с образованием стабильных соединений. Интенсивности линий возрастают с меньшей длиной волны, что согласуется с образованием наиболее стабильного иона гидрино гидроксида и соответствующих соединений во времени.

EUV пики не могут принадлежать водороду и энергии согласуются с теми, которые указаны для соединений гидрино гидроксида, приве-

денных в разделе "Идентификация гидринов, дигидринов и ионов гидрино гидроксида при помощи XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии)". Следовательно, эти EUV пики принадлежат спектрам соединений, содержащих ионы гидрино гидроксида $H(1/4)-H(1/11)$, которые имеют переходы в областях энергий связи ионов гидрино гидроксида, приведенных в табл.1.

Масс-спектр ($m/e=0-110$) газообразных соединений гидрино гидроксида регистрируется альтернативно с EUV спектром. Масс-спектр ($m/e=0-110$) паров от кристаллов из реактора гидрино гидроксида с газоразрядной ячейкой, содержащего катализатор KI и Ni электроды при температуре нагревателя образца 225°C, показанный на фиг. 35 с идентификациями исходного пика, приведенными в табл.4, является представлением результатов. Значимый пик $m/e=4$ наблюдается в масс-спектре, который не представлен в контрольных образцах, обеспечивающих разряд с единственным водородом. Эмиссия 584 Å гелия не наблюдается в EUV спектре. Пик $m/e=4$ принадлежит $H_4^+(1/p)$, который служит обозначением присутствия молекул дигидрино.

Результаты XPS и масс-спектроскопии, приведенные в разделе "Идентификация гидринов, дигидринов и ионов гидрино гидроксида при помощи XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) и в разделе "Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи масс-спектроскопии" соответственно, а также приведенные здесь результаты EUV спектроскопии и масс-спектроскопии подтверждают соединения гидрино гидроксида.

EUV спектр (120-124,5 нм), записанный при каталитическом разряде для образования гидрино, которые реагируют с протонами плазмы разряда, показан на фиг. 59. Катализатор KI испаряется от стенок кварцевой ячейки путем плазменного разряда на никелевых электродах. Пики соответствуют эмиссии, обусловленной реакцией, даваемой уравнением (70). Расщепление 0,03 эВ (42 мкм) линий эмиссии EUV относится к вращательным переходам от $J+1$ к J для $H_2^+[2c'=a_0]^+$, даваемым уравнением (71), когда энергия переходов реагирующих веществ может возбуждать вращательный режим, когда энергия вращения излучается с энергией реакции для получения сдвига к меньшим длинам волн, либо молекулярный ион может образовывать в возбужденном вращательном уровне сдвиг эмиссии к большим длинам волн. Имеется прекрасное соответствие предсказанного расщепления энергии вращения и положений пиков.

13.7. Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи масс-спектроскопии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)

Масс-спектроскопия по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) является способом определения масс-спектров в большом динамическом диапазоне отношений массы к заряду

(например, $m/e=1-600$) с крайне высокой точностью (например, $+0,005$ amu) (amu - атомная единица массы - прим.пер.). Аналит бомбардируется заряженными ионами, которые ионизируют соединения, представленные для образования молекулярных ионов в вакууме. Далее масса определяется при помощи анализатора времен пролета высокого разрешения.

13.7.1. Сбор и подготовка образцов

Реакция для подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидроксида, дается уравнением (8). Атомы гидрино, которые реагируют для образования ионов гидрино гидроксида, могут быть произведены реактором гидроксида с электролитической ячейкой, которые используются при приготовлении кристаллических образцов для TOFSIMS. Соединения гидрино гидроксида собираются непосредственно в обоих случаях или они очищаются от раствора в случае электролитической ячейки. Как один пример, электролит K_2CO_3 подкисляется с HNO_3 до осаждения кристаллов на кристаллизационной чашке. В другом примере электролит K_2CO_3 подкисляется с HNO_3 перед осаждением кристаллов.

Образец #1. Образец готовится путем концентрирования электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки Tergascore только до образования желто-белых кристаллов. Форма XPS также получена в Университете Лехайта путем установки образца на полиэтиленовой подставке. Также получены форма XPS (образец #6 XPS), спектры XRD (образец #2 XRD), спектр FTIR (образец #1 FTIR), NMR (образец #1 NMR) и спектры ESITOFMS (образец #2 ESITOFMS).

Образец #2. Эталон содержит 99,999% $KHCO_3$.

Образец #3. Образец готовится путем 1) подкисления 400 см^3 электролита K_2CO_3 электролитической ячейки Tergascore с HNO_3 , 2) концентрирования подкисленного раствора до объема 10 см^3 , 3) помещения концентрированного раствора на кристаллизационной чашке и 4) обеспечения медленного формирования кристаллов при комнатной температуре. Желто-белые кристаллы образуются на внешнем крае кристаллизационной чашки. Также получены форма XPS (образец #10 XPS), масс-спектры (образцы #5 и #6 электролитической ячейки масс-спектропии), спектры XRD (образцы #3A и #3B XRD) и спектр FTIR (образец #4 FTIR).

Образец #4. Эталон содержит 99,999% KNO_3 .

Образец #5. Образец готовится путем фильтрации электролита электролитической ячейки K_2CO_3 BLP фильтровальной бумагой Whatman 110 мм (Cat.No.1450 110) для получения белых кристаллов. Также получены форма XPS (образец #4 XPS) и масс-спектры (образец #4 электролитической ячейки масс-спектропии).

Образец #6. Образец готовится путем подкисления электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с HNO_3 и концентрирования подкисленного раствора до образования желто-белых кристаллов при комнатной температуре. Также представлены XPS (образец #5 XPS), масс-спектропия аналогичного образца (образец #3 электролитической ячейки масс-спектропии) и TGA/DTA (образец #2 TGA/DTA).

Образец #7. Эталон содержит 99,999% Na_2CO_3 .

Образец #8. Образец готовится путем концентрирования 300 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с использованием ротационного выпарного аппарата при 50°C . Дополнительный электролит добавляется с нагреванием при 50°C до исчезновения кристаллов. Затем кристаллы выращиваются более трех недель путем размещения насыщенного раствора в уплотненной колбе с круглым дном на срок три недели при 25°C . Производительность составляет 1 г. Также выполнялись XPS (образец #7 XPS), ^{39}K NMR (образец #1 ^{39}K NMR), рамановская спектроскопия (рамановский образец #4) и ESITOFMS (образец #3 ESITOFMS).

Образец #9. Образец готовится путем сбора красно/оранжевой полосы кристаллов, которые криогенно накачаны к верхней части реактора гидрино гидроксида с газовой ячейкой, при температуре около 100°C , содержащего катализатор KI и диссоциатор с никелевым волоконным ковриком, который нагревается до 800°C от внешних нагревателей Mellen. Также получен спектр ESITOFMS (образец #3 ESITOFMS), как описано в разделе "ESITOFMS".

Образец #10. Образец готовится путем сбора желтой полосы кристаллов, которые криогенно накачаны к верхней части реактора гидрино гидроксида с газовой ячейкой, при температуре около 120°C , содержащего катализатор KI и диссоциатор с никелевым волоконным ковриком, который нагревается до 800°C от внешних нагревателей Mellen.

Образец #11. Образец готовится путем подкисления 100 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с H_2SO_4 . Раствор остается открытым в течение трех месяцев при комнатной температуре в мензурке на 250 мл. Тонкие белые кристаллы образуются на стенках мензурки за счет процесса, эквивалентного тонкослойной хроматографии, включающего пар атмосферной воды как подвижную фазу и двуокись кремния Rutex мензурки как стационарную фазу. Также выполняется XPS (образец #8 XPS).

Образец #12. Катод электролитической ячейки K_2CO_3 , работающий в Национальных инженерных лабораториях Идахо (INEL) в течение 6 месяцев, что идентично описанному в кристаллических образцах из раздела "Электролитическая ячейка", помещается в 28 л раствора

0,6М $K_2CO_3/10\% H_2O_2$. 200 см³ раствора подкисляются с HNO_3 . Раствор остается открытым в течение трех месяцев при комнатной температуре в мензурке на 250 мл. Белые узловатые кристаллы образуются на стенках мензурки способом, эквивалентным тонкопленочной хроматографии, включающим пар атмосферной воды как подвижную фазу и двуокись кремния Рутех как стационарную фазу. Кристаллы собираются и выполняется TOFSIMS. Также выполняется XPS (образец #9 XPS).

Образец #13. Образец готовится из криогенно накачанных кристаллов, изолированных от чашки реактора гидрино гидроксида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W. Также выполняется XPS (образец #14 XPS).

13.7.2. Масс-спектрометрия по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)

Образцы передаются фирме Charles Evans East для анализа TOFSIMS. Порошковые образцы увлажняются на поверхности двухсторонних адгезивных лент. Инструментом является модель РНИ-Evans TFS-2000 физической электроники. Первичным электронным пучком является жидкометаллическая ионная пушка $^{69}Ga^+$ с первичным напряжением сгруппированного пучка 15 кВ. Номинальные области анализа составляют $(12 \text{ мкм})^2$, $(18 \text{ мкм})^2$ и $(25 \text{ мкм})^2$. Нейтрализация заряда была активной. Ускоряющее напряжение канала составляет 8000 В. Контрастная диафрагма была нулевой. Никакой энергетической щели не используется. Апертура пушки составляет 4. Образцы анализируются без распыления. Затем образцы очищаются распылением в течение 30 с для удаления углеводородов в растром 40 мкм перед повторным анализом. Положительные и отрицательные спектры TOFSIMS получены для трех (3) положений на каждом образце. Масс-спектр построен как зависимость количества детектированных вторичных ионов (ось Y) от отношения массы к заряду ионов (ось X).

13.7.3. XPS для подтверждения масс-спектрометрии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)

XPS выполняется для подтверждения данных TOFSIMS. Образцы готовятся и работают, как описано в кристаллических образцах из электролитической ячейки раздела "Идентификация гидринов, дигидринов и ионов гидрино гидроксида путем XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии)". Образцы представляют:

Образец #10 XPS. Образец готовится путем 1) подкисления 400 см³ электролита K_2CO_3 электролитической ячейки Тегмасоге с HNO_3 , 2) концентрирования подкисленного раствора до объема 10 см³, 3) помещения концентрированного раствора на кристаллизационной чашке и 4) обеспечения медленного формирования кристаллов при комнатной температуре. Желто-

белые кристаллы собираются на внешнем крае кристаллизационной чашки. Выполняется XPS путем установки образца на полиэтиленовой подставке. Идентичным образцом TOFSIMS является образец #3 TOFSIMS.

Образец #11 XPS. Образец готовится путем подкисления электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с HI и концентрирования подкисленного раствора до 3М. Белые кристаллы образуются при комнатной температуре в течение одной недели. Получен обзорный спектр XPS при установке образца на полиэтиленовой подставке.

Образец #12 XPS. Образец готовится путем 1) подкисления электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с HNO_3 , 2) нагревания подкисленного раствора до сухости при 85°C, 3) дальнейшего нагревания высушенного твердого раствора до 170°C до образования расплава, который реагирует с NiO как продукт, 4) растворения продуктов в воде, 5) фильтрации раствора для удаления NiO, 6) обеспечения формирования кристаллов при комнатной температуре и 7) перекристаллизации кристаллов. XPS представлена путем установки образца на полиэтиленовой подставке.

Образец #13 XPS. Образец готовится из криогенно накачанных кристаллов, изолированных от чашки 40°C реактора гидрино гидроксида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W, путем 1) промывки соединений гидрино гидроксида из чашки ячейки, куда они были преимущественно криогенно накачаны, 2) фильтрации раствора для удаления не растворимых в воде соединений, таких как металл, 3) концентрирования раствора только до образования осадения с раствором при 50°C, 4) обеспечения формирования желтовато-красновато-коричневых кристаллов при комнатной температуре и 5) фильтрации и высушивания кристаллов перед получением XPS и масс-спектров (образец #1 газовой ячейки).

Образец #14 XPS содержит образец #13 TOFSIMS.

Образец #15 XPS содержит KI чистоты 99,99%.

13.7.4. Результаты и обсуждение

В том случае, когда пик M+2 обозначен как соединение гидрино гидроксида калия в табл.13-16 и 18-33, интенсивность пика M+2 существенно превышает интенсивность, предсказанную для соответствующего пика ^{41}K , и масса оказывается правильной. Например, интенсивность пика, обозначенного для $KHCOH_2$, примерно равна или превышает интенсивность пика, обозначенного для K_2OH , как показано на фиг. 60 для образца #8 TOFSIMS и образца #10 TOFSIMS.

Для любого соединения или фрагментарного пика, приведенного в табл.13-16 и 18-33, содержащего элемент с более чем одним изото-

пом, дается только более легкий изотоп (исключая случай хрома, где идентификации были с ^{52}Cr). В каждом случае подразумевается, что пик, соответствующий другому изотопу (изотопам), также наблюдается с интенсивностью, соответствующей примерно правильной распространенности в природе (например, ^{58}Ni , ^{60}Ni и ^{61}Ni ; ^{63}Cu и ^{65}Cu ; ^{50}Cr , ^{52}Cr , ^{53}Cr и ^{54}Cr ; ^{67}Zn и ^{68}Zn ; и ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo и ^{100}Mo).

В случае калия пик соединения гидридо гидрида калия ^{39}K наблюдается при интенсивности относительно соответствующего пика ^{41}K , которая значительно превышает распространенность в природе. В некоторых случаях, таких как $^{39}\text{K}_2^+$ и $\text{K}_3\text{H}_2\text{NO}_3$ пик ^{41}K не присутствует или присутствует метастабильный нейтральный элемент. Например, в случае $^{39}\text{KH}_2^+$ соответствующий пик ^{41}K не присутствует. Однако наблюдается пик при $m/e=41,36$, который объясняется недостающими ионами, показывая, что особенность ^{41}K ($^{41}\text{KH}_2^+$) является нейтральной метастабильной.

Более вероятным альтернативным объяснением является то, что ^{39}K и ^{41}K подвергаются обмену и для определенных соединений гидридо гидрида энергия связи соединения гидридо гидрида ^{39}K превышает энергию связи соединения ^{41}K на величину, существенно большую тепловой энергии. Пакетирование спектры TOF-SIMS $m/e=0-50$ в порядке от низа до верха образцов #2, #4, #1, #6 и #8 TOFSIMS показаны на фиг. 61A, а пакетированные спектры TOFSIMS $m/e=0-50$ в порядке от низа до верха образцов #9, #10, #11 и #12 TOFSIMS показаны на фиг. 61B. Верхние два спектра фиг. 61A являются контрольными, показывая естественное отношение $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$. Оставшиеся спектры фиг. 61A и 61B демонстрируют присутствие $^{39}\text{KH}_2^+$ при отсутствии $^{41}\text{KH}_2^+$.

Избирательность атомов гидридо и ионов гидрида для формирования связей с заданными изотопами на основе различия в энергии связи дает объяснение экспериментальному наблюдению присутствия $^{39}\text{KH}_2^+$ при отсутствии $^{41}\text{KH}_2^+$ в спектрах TOFSIMS кристаллов из реакторов гидридо гидрида как с электролитической, так и с газовой ячейкой, которые очищаются несколькими различными способами. Известной молекулой, которая проявляет различие в энергии связи из-за орбитально-ядерной связи, является орто- и параводород. При абсолютном нуле энергия связи пара- H_2 составляет 103,239 ккал/моль, тогда как энергия связи орто- H_2 - 102,900 ккал/моль. В случае дейтерия энергия связи пара- D_2 составляет 104,877 ккал/моль, а энергия связи орто- D_2 -105,048 ккал/моль [H.W. Wooley, R.B. Scott, F.G. Brickwedde, J. Res. Nat. Bur. Standards, Vol.41, (1948), p.379]. Сравнивая дейтерий с водородом, видно, что энергии связи дейтерия больше из-за большей массы дейтерия, которая влияет на энергию связи путем измене-

ния энергии вибрации нулевого порядка, как показано в '96 Mills GUT. Энергии связи показывают, что влияние орбитально-ядерной связи на связывание сопоставимо с эффектом удвоения массы и вклад орбитально-ядерной связи в энергию связи больше в случае водорода. Последний результат обусловлен различиями в магнитных моментах и ядерных спиновых квантовых чисел изотопов водорода. Для водорода ядерное спиновое квантовое число составляет $I=1/2$, а ядерный магнитный момент $\mu_1=2,79268\mu_N$, где μ_N - ядерный магнетон. Для дейтерия $I=1$ и $\mu_0=0,857387\mu_N$. Разница в энергиях связи пара- и ортоводорода составляет 0,339 ккал/моль или 0,015 эВ. Тепловая энергия идеального газа при комнатной температуре, даваемая как $3/2kT$, составляет 0,038 эВ, где k - постоянная Больцмана и T -абсолютная температура. Следовательно, при комнатной температуре орбитально-ядерная связь не является существенной. Однако сила орбитально-ядерной связи является функцией обратного расстояния электрон-ядро в четвертой степени и ее влияние на общую энергию молекулы становится существенным при уменьшении длины связи. Междядерное расстояние $2c'$ молекулы дигидридо $\text{H}_2^*[n=1/p]$ равно $2c'=\sqrt{2}a_0/p$, что составляет $1/p$ раз от него для обычного водорода. Эффект влияния орбитально-ядерной связи на связывание при повышенной температуре наблюдается через соотношение дробного квантового числа для отношения пара-к ортомолекулам дигидридо. Только парамолекулы $\text{H}_2^*[n=1/3; 2c'=\sqrt{2}a_0/3]$ и $\text{H}_2^*[n=1/4; 2c'=\sqrt{2}a_0/4]$ наблюдаются в случае дигидридо, образованного посредством водородного разряда с катализатором (KI), где газы реакции протекают через рекомбинатор 100% Cu и отбираются в реальном времени газовым хроматографом, как показано на фиг. 47. Таким образом, для $p>3$ влияние орбитально-ядерной связи на энергию связи превышает тепловую энергию, так что распределение Больцмана выражается только в параэлементах.

Тот же эффект предсказывается для изотопов калия. Для ^{39}K ядерное спиновое квантовое число составляет $I=3/2$, а ядерный магнитный момент - $\mu=0,39097\mu_N$. Для ^{41}K $I=3/2$ и $\mu=0,21459\mu_N$ [R.C. Weast, CRC Справочник по химии и физике, 58-е издание, CRC Press, West Palm Beach, Флорида, (1977), с.Е-69]. Массы изотопов калия в основном одинаковые, однако, ядерный магнитный момент ^{39}K примерно в два раза превышает его для ^{41}K . Таким образом, в том случае, когда разновидность водорода с увеличенной энергией связи, включающая ион гидридо гидрида, образует связь с калием, соединение ^{39}K является преимущественно энергетическим. Образование связи подвержено влиянию орбитально-ядерной связи, которая могла быть существенна и сильно зависит от длины связи, являющейся функцией дробного

квантового числа особенности водорода с увеличенной энергией связи. Для сравнения, магнитная энергия для изменения ориентации магнитного момента протона, μ_p , от параллельной к антипараллельной относительно направления магнитного потока B_z из-за спина электрона и магнитного потока B_0 из-за орбитального момента количества движения электрона, где радиус атома гидрино составляет a_H/n , приведена в '96 Mills GUT [R.Mills, Итоговая объединенная теория классической квантовой механики, редакция сентября 1996, представленная фирмой BlackLight Power, Inc., Great Valley Corporate Center, 41 Great Valley Parkway, Malvern, Пенсильвания 19355, с.100-101]. Общая энергия перехода от параллельного к антипараллельному выравниванию,

$$\Delta E_{\text{total}}^{\text{S/N/O/H}}$$

дается как

$$\Delta E_{\text{total}}^{\text{S/N/O/H}} = \frac{ne^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_+} - \frac{1}{r_-} \right] - \left(\sqrt{\ell(\ell+1)} + \sqrt{\frac{3}{4}} \right) 2\mu_p \frac{n^3 \mu_e \epsilon \hbar}{m_e a_H^3} \quad (72)$$

$$r_{\pm} = \frac{a_H + \sqrt{a_H^2 \pm \frac{6\mu_e \epsilon \left(\sqrt{\ell(\ell+1)} + \sqrt{\frac{3}{4}} \right) \mu_p a_H}{h}}}{2n} \quad (73)$$

где r_{+} соответствует параллельному выравниванию магнитных моментов электрона и протона, r_{-} соответствует антипараллельному выравниванию магнитных моментов электрона и протона, a_H -радиус Бора атома водорода и a_0 -радиус Бора. При увеличении от дробного квантового числа $n=1, l=0$ до $n=5, l=4$ энергия возрастает на коэффициент свыше 2500. Для сравнения минимальное расстояние электрон-ядро в обычной молекуле водорода составляет $\{1-\sqrt{2}/2\}a_0=0,29 a_0$. При $n=3; l=2$ для получения сопоставимого расстояния электрон-ядро и при двух электронах и двух протонах уравнения (72) и (73) обеспечивают оценку энергии орбитально-ядерной связи обычного молекулярного водорода около 0,01 эВ, что согласуется с наблюдаемым значением. Таким образом, в случае соединения калия, содержащего, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи при достаточно коротком междуядерном расстоянии, различие в энергии связи превышает тепловые энергии и соединение становится обогащенным изотопом ^{39}K . В случае соединений гидрино гидроксида KH_n избирательность атомов гидрино и ионов гидроксида для формирования связей с ^{39}K на основе различия в энергии связи дает объяснение экспериментальному наблюдению присутствия $^{39}\text{KH}_2^+$ при отсутствии $^{41}\text{KH}_2^+$ в спектрах TOFSIMS, приведенных на фиг. 61A и 61B.

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #1, взятого в статическом режиме, приведены в табл.13.

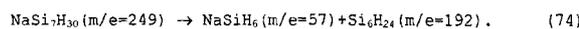
Таблица 13. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #1, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
KH_2^a	41	40,98	40,97936	0,0006
Ni	58	57,93	57,9353	0,005
NiH	59	58,94	58,943125	0,003
NiH ₄	62	61,96	61,9666	0,007
K ₂ H ₃	81	80,95	80,950895	0,001
KNO ₂	85	84,955	84,9566	0,002
KHKOH ₂	97	96,94	96,945805	0,005
K ₃ H ₃	120	119,91	119,914605	0,005
K ₃ H ₄	121	120,92	120,92243	0,002
K ₃ OH ₄	137	136,92	136,91734	0,003
K ₃ O ₂ H	150	149,89	149,8888	0,001
K ₃ O ₂ H ₂	151	150,90	150,8966	0,003
K ₃ C ₂ O	157	156,88	156,88604	0,006
K ₄ H ₃	159	158,87	158,8783	0,008
K[KHKHCO ₂]	163	163,89	162,8966	0,007
Силаны/силоксаны				
Si ₅ H ₆ O	165	164,95	164,949985	0
Si ₅ H ₁₁ O	167	166,97	166,965635	0,004
Si ₆ H ₂₅ O	209	209,05	209,052	0,002
Si ₆ H ₂₇ O	211	211,07	211,06776	0,002
Si ₆ H ₂₁ O ₂	221	221,0166	221,015725	0,000875
Si ₆ H ₂₅ O ₂	225	225,05	225,047025	0,003
NaSi ₇ H ₃₀	249	249,0520	249,063	0,010

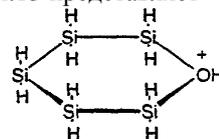
^a Влияние $^{39}\text{KH}_2^+$ из ^{41}K исключается путем сопоставления отношения $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ с отношением распространенности в природе (наблюдаемое $\frac{12 \times 10^4}{4,7 \times 10^4} = 23\%$, отношение распространенности в природе $\frac{6,88}{93,1} = 7,4\%$).

Спектр положительных ионов доминирует за счет K^+ и Na^+ также присутствует. Другие пики, содержащие калий, включают KC^+ , K_xO_y^+ , K_xOH^+ , KCO^+ , K_2^+ и серии пиков с интервалом 138, соответствующим $\text{K}[\text{K}_2\text{CO}_3]_n^+$ m/e=(39+138n). Металлы показаны по величинам следа.

Пик $\text{NaSi}_7\text{H}_{30}$ (m/e=249), приведенный в табл.13, может оказаться соответствующим фрагментам NaSi_6H_6 (m/e=57) и Si_6H_{24} (m/e=192). Эти фрагменты и аналогичные соединения показаны в разделе "Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи масс-спектрографии".



Общая структура для "пика $\text{Si}_5\text{H}_{11}\text{O}$ (m/e=167) табл.13 представляет



Наблюдение при помощи TOFSIMS KNO_2 далее подтверждается присутствием нитрата и нитритного азота в XPS. (Соответствующими образцами являются образец #6 XPS и образец

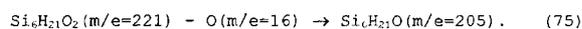
#7 XPS, приведенные в табл. 17). Фрагменты нитрата и нитрита также наблюдаются при отрицательной TOFSIMS образца #1. Никакого азота не наблюдается в XPS кристаллов из идентичной ячейки, работавшей в Национальной инженерной лаборатории Идахо в течение 6 месяцев, где Na_2CO_3 замещает K_2CO_3 .

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #1, взятого в статическом режиме, приведены в табл.14.

Таблица 14. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #1, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
NaH	24	23,99	23,997625	0,008
NaH ₂	25	25,01	25,00545	0,004
NaH ₃	26	26,015	26,013275	0,002
KN	40	39,97	39,971535	0,0015
KN ₂	41	40,98	40,97936	0,0006
KN ₃	42	41,99	41,987185	0,0028
KN ₆	45	45,01	45,01066	0,0007
NO ₂	46	45,9938	45,99289	0,0009
Na ₂ H ₂	48	48,00	47,99525	0,005
NO ₃	62	61,98	61,9878	0,008
NaNNaOH	64	63,99	63,99016	0
KNO ₂	85	84,955	84,9566	0,002
KN ₄ KOH	99	98,95	98,961455	0,011
KNO ₃	101	100,95	100,95151	0,0015
Силаны/силоксаны				
Si	28	27,97	27,97693	0,007
SiH	29	28,98	28,984755	0,005
KSih ₄	71	70,97	70,97194	0,002
KSih ₅	72	71,975	71,979765	0,005
KSih ₆	73	72,99	72,98759	0,002
Si ₆ H ₂₁ O	205	205,03	205,0208	0,009

Спектр отрицательных ионов доминирует за счет пика кислорода. Другими значимыми пиками являются OH^- , HCO_3^- и CO_3^- . Пики хлорида также присутствуют с очень малыми пиками других галогенов. В соответствии с результатами, представленными Чарльзом Эвансом (Charles Evans) по отрицательному спектру как образца #1, так и образца #3 (см.табл.14 и табл.16), "пик при 205 m/e остается необозначенным". Пик m/e=205 здесь обозначен для $\text{Si}_6\text{H}_{21}\text{O}$ (m/e_{набл.}=205,03; m/e_{теорет.}=205,0208), который представляет пик m/e=221, наблюдаемый в положительном спектре, минус кислород,

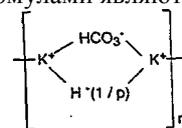


Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #3, взятого в статическом режиме, приведены в табл.15.

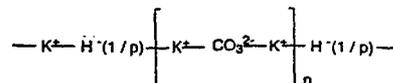
Таблица 15. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #3, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
Ni	58	57,93	57,9353	0,005
NiH	59	58,94	58,943125	0,003
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
Zn	64	63,93	63,9291	0,001
ZnH	65	64,94	64,936925	0,003
ZnH ₃	67	66,95	66,952575	0,003
KCO	67	66,9615	66,95862	0,002
KNKOH ₂	97	96,94	96,945805	0,005
K ₃ H ₄ O	137	136,93	136,91734	0,013
K ₂ HCO ₃	139	138,93	138,919975	0,010
K ₃ O ₂ H	150	149,89	149,8888	0,001
K ₃ CO ₂	161	160,8893	160,881	0,008
[K ⁺ 138n] ⁺ n=1	177	176,8792	176,87586	0,003
K[K ₂ CO ₃]				
K ₃ C ₂ O ₃	189	188,87	188,87586	0,006
K ₃ C ₃ O ₄	205	204,8822	204,87077	0,011
K ₃ CO ₅	209	208,87	208,86568	0,004
K ₅ CO ₄	271	270,8107	270,7982	0,012
K ₅ CO ₅	287	286,80	286,7931	0,007
[K ⁺ 138n] ⁺ n=2	315	314,7879	314,7880	0,0001
K[K ₂ CO ₃] ₂				

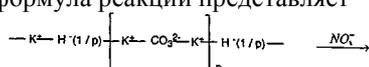
Спектр положительных ионов образца #3 аналогичен спектру положительных ионов образца #1. Спектру положительных ионов доминирует за счет K^+ и Na^+ также присутствует. Другие пики, содержащие калий, включают KC^+ , K_xO_y^+ , K_xOH^+ , KCO^+ и K_2^+ . Общие фрагментарные потери составляют C (m/e=12,0000), O(m/e=15,99491), CO(m/e=27,99491) и CO₂ (m/e=43,98982). Показанные металлы представлены по величинам следа. Отношение $\text{K}_x\text{OH}^+/\text{K}_x\text{O}^+$ выше в спектре образца #1, тогда как отношение Na^+/K^+ выше в спектре образца #3. Спектр образца #3 также содержит K_2NO_2^+ и K_2NO_3^+ , тогда как спектр образца #1 содержит KNO_2^+ . Серии пиков с интервалом 138 также наблюдаются при 39, 177 и 315 ($[\text{K}^+138n]^+$), но их интенсивности ниже в образце #3. Серии $[\text{K}^+138n]^+$ фрагментарных пиков принадлежат мостиковым соединениям гидрино гидрида карбоната калия, имеющим общую формулу, такую как $[\text{KHCO}_3\text{H}^-(1/p)\text{K}^+]_n$ n=1,2,3,4,... и соединениям карбоната калия, имеющим общую формулу, такую как $[\text{K}[\text{K}_2\text{CO}_3]_n\text{H}^-(1/p)]_n$ n=1,2,3,4... Общими структурными формулами являются



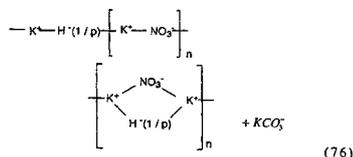
и



Пики положительных ионов, содержащие K^+ , связанный с мультимерами карбоната калия, также образуются в вакууме путем бомбардировки Ga^+ эталона $KHCO_3$, образец #2. Однако данные подтверждают идентификацию стабильных соединений, содержащих мультимеры карбоната калия, образованные за счет связывания с ионами гидрино гидроксида. Образец #3 TOFSIMS готовится из образца #1 TOFSIMS путем подкисления его с HNO_3 до pH=2 и кипячения до сухости. Обычно не мог присутствовать K_2CO_3 - образец мог представлять 100% KNO_3 . Спектр TOFSIMS образца #3 представляет комбинацию спектра образца #1, а также спектра фрагментов соединения, образованного путем замещения карбоната нитратом. Общая структурная формула реакции представляет



или



Наблюдение при помощи TOFSIMS мостиковых соединений гидрино гидроксида карбоната калия, имеющих общую формулу $K[K_2CO_3]_n H^{(1/p)}$ $n=1,2,3,4, \dots$, далее подтверждается присутствием карбонатного углерода ($C 1s=289,5$ эВ) в XPS кристаллах, изолированных от электролитической ячейки K_2CO_3 , где образцы подкисляются с HNO_3 . (Интересующие результаты XPS представляют образец #5 XPS (образец #6 TOFSIMS) и образец #10 XPS (образец #3 TOFSIMS), приведенные в табл.17). В процессе подкисления электролита K_2CO_3 для подготовки образца #6 значение pH циклически увеличивается от 3 до 9 каждый раз при добавлении кислоты с освобождением двуокси углерода. Реакцией, согласующейся с этим наблюдением, является реакция замещения NO_3^- на CO_3^{2-} , как дается уравнением (76). Новое неактивное соединение карбоната калия, наблюдаемое при помощи TOFSIMS без идентификации принадлежности к обычной химии, соответствует и идентифицирует соединения гидрино гидроксида согласно изобретению.

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #3, взятого в статическом режиме, приведены в табл.16.

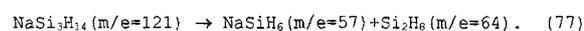
Таблица 16. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #3, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным
--	-------------------	-----------------	-----------------	--

	(m/e)			Ным m/e
NaH	24	23,99	23,997625	0,008
NaH ₂	25	25,01	25,00545	0,004
NaH ₃	26	26,015	26,013275	0,002
KH	40	39,97	39,971535	0,0015
KH ₂	41	40,98	40,97936	0,0006
KH ₃	42	41,99	41,987185	0,0028
HCO ₂	45	45,00	44,997645	0,007
Na ₂ H ₂	48	48,00	47,99525	0,005
Mg ₂ H ₄	52	52,00	52,00138	0,001
Mg ₂ H ₅	53	53,01	53,009205	0,0008
NaNaOH	64	63,99	63,99016	0
K ₂ H ₃	80	79,942	79,94307	0,001
KH ₄ KOH	99	98,96	98,961455	0,001
Силаны/силоксаны				
Si ₃ H ₁₂	96	96,02	96,02469	0,0047
Si ₃ H ₁₃	97	97,03	97,032515	0,0025
NaSi ₃ H ₁₄	121	121,03	121,03014	0,0001
Si ₄ H ₁₅ O	143	143,025	143,0200	0,005
Si ₆ H ₂₁ O	205	205,03	205,0208	0,009

Спектр отрицательных ионов доминирует за счет пиков кислорода, как в случае отрицательного спектра образца #1. Однако вместо пиков галогена в спектре образца #3 наблюдаются пики NO_2^- и NO_3^- . Более того, другими пиками, которые имеют значительно большую интенсивность в спектрах образца #3, являются KN_yO_z (KNO_3^- , KNO_4^- , $KN_2O_4^-$, $KN_2O_5^-$ и $KN_2O_6^-$).

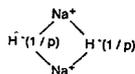
Наблюдаются также пики силанов. Пик $NaSi_3H_{14}$ (m/e=121), данный в табл.16, может оказаться соответствующим фрагментам $NaSiH_6$ (m/e=57) и Si_2H_8 (m/e=64). Эти фрагменты и похожие соединения показаны в разделе "Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи масс-спектрографии".



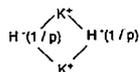
Масс-спектрография и TOFSIMS дополняют друг друга. Первый способ, как он здесь используется, детектирует летучие соединения гидрино гидроксида. TOFSIMS работает в ультравысоком вакууме, тем самым летучие соединения откачиваются, но детектируются нелетучие соединения. Образец #3 TOFSIMS соответствует масс-спектру образца #5 электролитической ячейки и образца #6 электролитической ячейки. Масс-спектр (m/e=0-110) паров от желто-белых кристаллов, которые образуются на внешнем крае кристаллизационной чашки из подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 Tectacone (образец #5 электролитической ячейки) при температуре нагревателя образца 220°C, показан на фиг. 26А, а при температуре нагревателя образца 275°C - на фиг. 26В. Масс-спектр (m/e=0-110) паров от образца #6 электролитической ячейки при температуре нагревателя образца 212°C показан на фиг. 26С. Обозначения исходного пика основной компоненты соединений гидрино гидроксида с последующими соответствующими m/e фрагментарных пиков приведены в табл.4. Масс-спектр (m/e=0-200) паров от образца #6 электролитической ячейки при температуре нагревателя образца 147°C с обозначениями основной компоненты соединений гидрино гидроксида силана и фрагментарных пиков силана показан на фиг.

26D. Соединения гидрино гидрида силана также наблюдаются и подтверждаются TOFSIMS, как показано в табл.15 и 16.

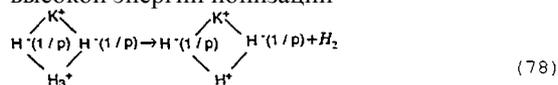
Подтверждение может быть далее продолжено путем варьирования потенциала ионизации масс-спектрометра. Например, TOFSIMS идентифицирует соединение гидрино гидрида KN_3 ($m/e=42$), как показано в табл.14 и 16. Пик ($m/e=44$), указанный для KN_5 , который оказывается соответствующим KN_3 ($m/e=42$) путем увеличения энергии ионизации, наблюдается для масс-спектра ($m/e=0-200$) паров от кристаллов, приготовленных из чашки реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые проволоки из нержавеющей стали и нить W при температуре нагревателя образца 157°C . (Образец готовится, как описано в образцах газовой ячейки раздела "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектропии"). Масс-спектры с варьированием потенциала ионизации ($IP=30$ эВ, $IP=70$ эВ, $IP=150$ эВ) показаны на фиг. 62. Силан Si_2H_4 принадлежит к пику $m/e=64$, а силан Si_4H_{16} относится к пику $m/e=128$. Гидрино гидрид натрия Na_2H_2 относится к пику $m/e=48$. Структура представляет



Соответствующее соединение гидрино гидрида калия KH наблюдается при помощи TOFSIMS, как дано в табл.16, и при помощи масс-спектропии, как показано на фиг. 30A, 30B, 25C, 25D, 26D, 34B и 34C. Структура представляет



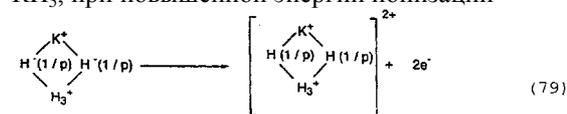
Все пики, показанные на фиг. 62, соответствующие соединениям гидрино гидрида, возрастают с потенциалом ионизации. Когда энергия ионизации увеличивается от 70 до 150 эВ, пик ($m/e=44$) растет по интенсивности и наблюдается большой пик $m/e=42$. Двуокись углерода имеет пик ($m/e=44$), однако, не имеет пика $m/e=42$. Пик ($m/e=44$) относится к KN_5 . Пик $m/e=42$ относится к KN_3 , полученного следующей реакцией диспергирования KN_5 при более высокой энергии ионизации



Пик $m/e=42$, который не присутствует при $IP=70$ эВ, но присутствует при $IP=150$ эВ, и пик ($m/e=44$), который присутствует при $IP=70$ эВ и $IP=150$ эВ, являются обозначениями и идентифицируют KN_5 и KN_3 .

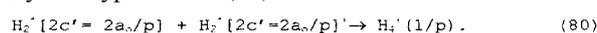
На фиг. 63 показан масс-спектр ($m/e=0-50$) паров от кристаллов, приготовленных путем концентрирования 300 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с использованием ротационного выпарного аппарата при 50°C только до образования осаждения (образец #7 XPS; образец #8 TOFSIMS) при температуре

нагревателя образца 100°C . При увеличении энергии ионизации от 30 до 70 эВ наблюдается пик ($m/e=22$), который имеет ту же интенсивность, что и наблюдаемый пик ($m/e=44$). Двуокись углерода оказывается соответствующей пику ($m/e=44$) и пику ($m/e=22$), соответствующему дважды ионизированной CO_2 ($m/e=44$). Однако пик ($m/e=22$) двуокиси углерода составляет около 0,52% от пика ($m/e=44$). [Данные получены на квадрупольном анализаторе остаточного газа UTI-100C-02 при $V_{EE}=70$ В, $V_{IE}=15$ В, $V_{FO}=-20$ В, $I_E=2,5$ мА и значении потенциометра разрешения $=5,00$ фирмой Uthe Technology Inc., 325 N. Mathida Ave., Sunnyvale, CA 94086]. Таким образом, пик ($m/e=22$) не представляет двуокись углерода. Пик ($m/e=22$) обозначен для дважды ионизированной KN_5 , полученной следующей реакцией диспергирования KN_5 , при повышенной энергии ионизации



В случае, когда соединение гидрино гидрида содержит два или более ионов $\text{H}(1/p)$ с низким квантовым числом p , возможен необычный коэффициент ветвления, в результате чего дважды ионизированный ионный пик имеет ту же амплитуду, что и однократно ионизированный ионный пик. Это обусловлено относительно низкой энергией связи второго электрона, который ионизирован. Данные показывают, что в случае, когда соединение гидрино гидрида KN_5 диспергировано к KN_3 , как дается уравнением (78), KN_5 содержит два иона гидрино гидрида $\text{H}(1/p)$ с высоким квантовым числом p . Энергии ионизации высокие, как приведено в табл.1; следовательно, диспергирование преобладает над двухкратной ионизацией. Пик $m/e=42$, который не представлен при $IP=70$ эВ, но представлен при $IP=150$ эВ, и пик ($m/e=44$), который представлен при $IP=70$ эВ и $IP=150$ эВ, а также необычная интенсивность дважды ионизированного пика ($m/e=44$) являются обозначением и идентифицируют соединение гидрино гидрида KN_5 согласно изобретению.

Когда энергия ионизации возрастает от 30 до 70 эВ, наблюдается пик $m/e=4$. Реакция следует из уравнения (32)



$\text{H}_4^+(1/p)$ служит обозначением присутствия молекул дигидрино и молекулярных ионов, включая те, которые образованы путем диспергирования соединений водорода с увеличенной энергией связи в масс-спектрометре. Как продемонстрировано корреляцией пиков и обозначений, TOFSIMS и MS, взятые совместно, обеспечивают несомненную поддержку приведенных здесь обозначений.

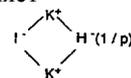
TOFSIMS имеет возможность дальнейшего подтверждения структуры путем получения уникального обозначения для метастабильных

7	56 284,4 393,1	530,4 495,9 1070,4 16,2 32,1 291,8 294,7 376,6			
	22 288,5	537,5 503,2 1076,3 21,7 37,9 299,5 309,4 383,6			
		547,8 512,2			
8	284,2 398,9	531,8 496,9 1070,9 16,7 32,5 292,3 295,1 376,9			
	288,1 402,8	501,7			385,4
	406,7				широкий
9	284,3 -	530,3 485,0 1072,9 16,9 32,8 292,5 295,3 377,2			
		493,5 широкий			
10	284,3 397,2	532,3 485,4 1070,1 16,6 32,7 292,5 295,3 377,2			
	287,9 399,3	541,1 495,9 1077,8			298,9 302,2
	402,8	545,1			
	407,1	547,8			
	413,5				
	416,8				
11	284,2 399,5	530,7 474,8 1072,5 16,6 32,5 292,3 295,2 377,1			
	285,9 406,5	498,0 широкий			
Min	280,5 398	529	1070,4	292	
Max	293	407,5 535	1072,8	293,2	

На фиг. 65 показана область энергии связи от 675 эВ до 765 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) криогенно накачаных кристаллов, изолированных от чашки 40°C реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые провода из нержавеющей стали и нить W (образец #13 XPS) с идентифицированными пиками Fe 2p₃ и Fe 2p₁. Пики Fe 2p₃ и Fe 2p₁ образца #13 XPS сдвинуты на 20 эВ; тем самым известный максимум составляет 14 эВ. Присутствие гидрино гидрида железа подтверждается мёссбауэровской спектроскопией, выполненной в Университете Северовосточного побережья при температуре жидкого азота. Основные сигналы спектра сочетаются с квадрупольным дублетом железа с высоким спином (III), предназначенным для Fe₂O₃. Кроме того, в мёссбауэровском спектре наблюдается второе соединение, которое производит сверхтонкое расщепление при +0,8 мм/с, +0,49 мм/с, -0,35 мм/с и -0,78 мм/с, что принадлежит гидрино гидриду железа.

Как дальнейший пример крайних сдвигов пиков XPS переходного металла, пики Ni 2p₃ и Ni 2p₁ образца #5 XPS содержат два набора пиков. Энергии связи первого набора составляют Ni 2p₃ = 855,8 эВ и Ni 2p₁ = 862,3 эВ, что соответствует NiO и Ni(OH)₂. Энергии связи второго необычного набора пиков сопоставимой интенсивности составляют Ni 2p₃ = 873,4 эВ и Ni 2p₁ = 880,8 эВ. Данный максимум сдвига Ni 2p₃ равен 861 эВ, что соответствует K₂NiF₆. Соответствующие пики гидрино гидрида металла (MH_n, где M-металл и H-разновидность водорода с увеличенной энергией связи), наблюдаемые при помощи TOFSIMS (образец #6 TOFSIMS), даны в табл.20.

Как пример крайних сдвигов пиков XPS галоидных соединений, пики I 3d₅ и I 3d₃ образца #11 XPS содержат два набора пиков. Энергии связи первого набора составляют I 3d₅=618,9 эВ и I 3d₃=630,6 эВ, что соответствует KI. Энергии связи второго необычного набора пиков составляют I 3d₅=644,8 эВ и I 3d₃=655,4 эВ. Данный максимум сдвига I 3d₅ равен 624,2 эВ, что соответствует KIO₄. Общая структура для соединения гидрино гидрида щелочного металла галоида представляет



Новые сдвинутые пики XPS без идентификации принадлежности соответствуют и идентифицируют соединения, содержащие ион гидрино гидрида в соответствии с изобретением.

На образце #3 TOFSIMS также выполняется дифракция рентгеновских лучей (XRD). Соответствующей формой XRD является образец #3A. Пики без идентификации назначения наблюдаются, как приведено в табл.12.

Выполняется инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR). Образец #1 TOFSIMS соответствует образцу #1 FTIR. Пики, назначенные для соединений гидрино гидрида, наблюдаются при 3294, 3077, 2883, 2505, 2450, 1660, 1500, 1456, 1423, 1300, 1154, 1023, 846, 761 и 669 см⁻¹. Образец #3 TOFSIMS соответствует образцу #4 FTIR. Пики, предназначенные для соединений гидрино гидрида, наблюдаются при 2362 см⁻¹ и 2336 см⁻¹.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #5, взятого в статическом режиме, приведены в табл.18.

Таблица 18. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #5, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблю- даемое m/e	Вычис- ленное m/e	Разность меж- ду наблюдае- мым и вычис- ленным m/e
NaH	24	23,99	23,997625	0,008
NaN ₂	25	25,01	25,00545	0,004
NaN ₃	26	26,015	26,013275	0,002
NaN ₄	27	27,02	27,0211	0,001
Al	27	26,98	26,98153	0,001
AlH	28	27,98	27,989355	0,009
AlH ₂	29	29,00	28,99718	0,003
NaN ₅	28	28,03	28,028925	0,001
NO ₃	46	45,99	45,99289	0,003
NaNO	53	52,99	52,98778	0,002
Fe	56	55,93	55,9349	0,005
FeH	57	56,94	56,942725	0,003
FeH ₄	60	59,97	59,9662	0,004
Na ₂ O	62	61,97	61,97451	0,004
Na ₂ OH	63	62,98	62,982335	0,002
NaNNaOH	64	63,99	63,99016	0,0002
NaN ₂ NaOH	65	64,99	64,99785	0,008
K ₂ H ₃	81	80,95	80,950895	0,001
Na ₃ O	85	84,96	84,96431	0,004

Na ₃ OH	86	85,97	85,972135	0,002
Na ₃ OH ₂	87	86,98	86,97996	0
Na ₃ OH ₃	88	87,98	87,987785	0,008
Na ₃ OH ₄	89	89,00	88,99561	0,004
KN ₃ O ₃	90	89,97	89,971915	0,002
KN ₃ O ₃ H	91	90,975	90,97974	0,005
Na ₃ O ₂ H	102	101,97	101,967045	0,003
Na ₃ O ₂ H ₂	103	102,97	102,97487	0,005
Na ₃ O ₃ H	118	117,96	117,961955	0,002
Na ₄ O ₂ H	125	124,95	124,956845	0,002
Na ₃ NO ₃	131	130,95	130,9572	0,007
Na ₃ NO ₃ H	132	131,96	131,965025	0,005
KN ₄ KNKON ₂	140	139,94	139,940815	0,001
KN ₃ KNKON ₂	141	140,94	140,94864	0,009
Na ₅ O ₂ H	148	147,95	147,946645	0,003
Na ₅ O ₃ H	164	163,94	163,941595	0,002
Na ₅ O ₃ H ₂	165	164,95	164,94938	0,001
K ₂ N ₃ O ₃ H ₂	170	169,94	169,93701	0,003
Na ₅ N ₂ O ₂ H ₂	177	176,955	176,95552	0,0005
Na ₆ O ₃ H	187	186,93	186,931355	0,001
Na ₅ N ₂ O ₃ H ₂	193	192,95	192,95552	0,006

Основные пики, наблюдаемые в спектре положительных ионов как до, так и после распыления, представляют Na⁺, Na_x(NO₃)_y⁺, Na_xO_y⁺ и Na_xN_yO_z⁺. Пик натрия доминирует над пиком калия. Величины отсчетов для положительных спектров TOFSIMS для Na (m/e=22,9898) и K (m/e=38,96371) составляют 3 × 10⁶ и 3000 соответственно. Не наблюдается никаких принципиальных пиков карбоната или фрагментов. Показанные металлы представлены в величинах следа.

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #5, взятого в статическом режиме, приведены в табл.19.

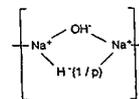
Таблица 19. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #5, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
NaN ₃	26	26,015	26,013275	0,002
KN ₃	42	41,99	41,987185	0,0028
Na ₇ H ₂	48	48,00	47,99525	0,005
Na ₂ H ₃	49	49,00	49,003075	0,003
K ₂ ClH ₂	115	114,91	114,91192	0,002
Силаны/силоксаны				
NaSi	51	50,97	50,96673	0,003
NaSiH	52	51,97	51,974555	0,004
NaSiH ₂	53	52,975	52,98238	0,007
NaSiH ₃	54	53,98	53,990205	0,010
NaSiH ₄	55	55,00	54,99803	0,002
NaSiH ₆	57	57,02	57,01368	0,006
NaSiH ₇	58	58,02	58,021505	0,002
NaSiH ₈	59	59,02	59,02933	0,009
KSiH ₄	71	70,97	70,97194	0,002
KSiH ₅	72	71,975	71,979765	0,005
KSiH ₆	73	72,99	72,98759	0,002
Si ₃ H ₉	93	93,00	93,001215	0,001
Si ₃ H ₁₇	101	101,06	101,063815	0,004
Si ₃ H ₁₈	102	102,07	102,07164	0,001
Si ₃ H ₁₇ O	117	117,05	117,058725	0,007
Si ₃ H ₁₇ O ₂	133	133,05	133,053635	0,004
Si ₄ H ₁₅ O	143	143,02	143,020005	0
Si ₆ H ₂₁ O	205	205,03	205,0208	0,009

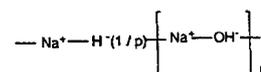
Основные пики, наблюдаемые в спектре отрицательных ионов как до, так и после распыления, представляют большой пик нитрита, пик соли азотной кислоты, пики галогенов, Na_xO_y⁻ и Na_xN_yO_z⁻. Не наблюдается никаких принципиальных пиков карбоната или фрагментов.

Положительная и отрицательная TOFSIMS согласуются с большинством соединений и фрагментов, содержащих NaNO₂ > NaNO₃. Соединение фильтруется из первоначального электролита 0,57M K₂CO₃. Растворимость NaOH составляет 42^{0°C} г/100 см³ (10,5M). Растворимость NaNO₂ составляет 81,5^{15°C} г/100 см³ (11,8M), а растворимость NaNO₃ составляет 92,1^{25°C} г/100 см³ (10,8 M). Тогда как растворимость K₂CO₃ составляет 112^{25°C} г/100 см³ (8,1M) и растворимость KHCO₃ - 22,4 хол.вода г/100 см³ (2,2M) [R.C.Weast, редактор, CRC Справочник по химии и физике, 58-ое издание, CRC Press, (1977), с.В-143 и В-161]. Таким образом, NaNO₂ и NaNO₃ как осадение не ожидаются. Результат растворимости подтверждает обозначения мостикового гидрино гидроксида нитрита и соединений соли азотной кислоты, которые имеют меньшую растворимость, чем KHCO₃.

Наблюдение при помощи TOFSIMS в отношении того, что большинство соединений и фрагментов содержат NaNO₂>NaNO₃, далее подтверждается присутствием нитрита и нитратного азота в XPS (образец #4 XPS, приведенный в табл.17). Пик XPS Na 1s и пик N 1s как нитрит (403,2 эВ), больший, чем нитрат (407,0 эВ), подтверждают большинство разновидностей как NaNO₂>NaNO₃. Результаты TOFSIMS и XPS подтверждают обозначения мостиковых и линейных соединений гидрино гидроксида нитрита и нитрата, а также мостиковых и линейных соединений гидрино гидроксида гидроокиси и окиси. Общие структуры для соединений гидрино гидроксида нитрата натрия даются путем подстановки натрия вместо калия в структуры, приведенные для уравнения (76). Общие структуры для соединений гидрино гидроксида гидроокиси представляют



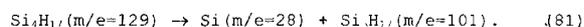
и



Никакого азота не наблюдается в XPS кристаллов из идентичной ячейки, действующей в Национальной инженерной лаборатории Идахо в течение 6 месяцев, когда Na₂CO₃ заменяет K₂CO₃. Масс-спектр также показывает отсутствие пиков, отличных от пиков для воздушных примесей (образец #1 электролитической ячейки масс-спектрографии). Источник нитрата и нитрита обозначен для продукта реакции окиси атмосферного водорода с соединениями гидрино гидроксида. Соединения гидрино гидроксида также

наблюдаются для реагирования с двуокисью серы из атмосферы.

Также наблюдаются силаны. Пик Si_3H_{17} ($m/e=101$), данный в табл.19, может быть получен путем потери атома кремния от пика $M+1$ Si_4H_{16} , ($m/e=128$). Эти фрагменты и аналогичные соединения показаны в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрологии".



Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #6, взятого в статическом режиме, приведены в табл.20.

Таблица 20. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #6, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
NaN	24	23,99	23,997625	0,008
KH_2^a	41	40,98	40,97936	0,0006
KOH_2	57	56,97	56,97427	0,004
Ni	58	57,93	57,9353	0,005
NiH	59	58,94	58,943125	0,003
NiH ₄	62	61,96	61,9666	0,007
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
CuH	64	63,94	63,93777	0,002
CuH ₂	65	63,945	64,94545	0,0005
KCO	67	66,9615	66,95862	0,002
K ₂ O	94	93,93	93,92233	0,008
K ₂ OH	95	94,93	94,930155	0,0001
KNKOH	96	95,93	95,93798	0,008
KNKOH ₂	97	96,945	96,945805	0,0008
K ₂ O ₂ H ₃	113	112,935	112,940715	0,006
K ₃ H ₄ O	137	136,93	136,91734	0,013
K ₂ HCO ₃	139	138,92	138,919975	0
K ₂ NO ₃	140	139,91	139,91522	0,005
K ₃ NOH ₂	149	148,905	148,90476	0,0002
K ₃ NOH ₃	150	149,91	149,912585	0,002
K ₃ CO ₂	161	160,8893	160,881	0,008
K ₂ C ₂ O ₄	166	165,90	165,90706	0,007
K ₂ H ₂ C ₂ O ₄	168	167,92	167,92271	0,002
$[\text{K}^{138}]^+_{n=1}$	177	176,8792	176,87586	0,003
K[K ₂ CO ₃]				
K ₃ C ₂ NO ₂	187	186,875	186,88402	0,005
K ₃ HC ₂ NO ₂	188	187,885	187,891845	0,007
K ₃ C ₂ O ₃	189	188,87	188,87586	0,006
K ₃ NO ₄	195	194,88	194,87384	0,006
K ₃ HNO ₄	196	195,89	195,881665	0,008
K ₃ H ₂ NO ₄	197	196,90	196,88949	0,010
K ₃ H ₃ NO ₄	198	197,90	197,8973	0,003
K ₄ NO ₂ H ₂	204	203,86	203,86338	0,003
K ₄ NO ₂ H ₃	205	204,87	204,871205	0,001
K ₄ NO ₃ H ₂	220	219,855	219,85829	0,003
K ₅ NOH ₂	227	226,83	226,83218	0,002
K ₄ NO ₄ H	235	234,84	234,845375	0,005
K ₃ N ₃ O ₅ H ₂	241	240,90	240,89054	0,0005
K ₅ NO ₂ H ₂	243	242,826	242,82709	0,001
K ₅ NO ₃ H ₂	259	258,82	258,822	0,002
K ₅ N ₂ O ₃ H ₂	273	272,825	272,82507	0
K ₂ H(KNO ₃) ₂	281	280,83	280,838265	0,008

^a Влияние ^{39}K из ^{41}K исключается путем сопоставления отношения $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ с отношением распространенности, в природе (наблюдаемое $\frac{4,2 \times 10^4}{8,5 \times 10^4} = 49,4\%$, отношение распространенности в природе $\frac{6,88}{9,1} = 7,4\%$)

Спектр положительных ионов, полученный до распыления, доминирует за счет K^+ . Наблюдаются пики KOH_x^+ , K_xO_y^+ и $\text{K}_x\text{N}_y\text{O}_z^+$. $\text{K}_x\text{N}_y\text{O}_z^+ > 140$ m/e соответствует $[\text{K}_2\text{O} + n\text{KNO}_3]^+$, $[\text{K}_2\text{O}_2 + n\text{KNO}_3]^+$, $[\text{K}^+ + n\text{KNO}_3]^+$ и $[\text{KNO}_2 + n\text{KNO}_3]^+$. Доминирующими пиками после распыления являются K_x^+ и K_xO_y^+ . Интенсивность пиков нитрата уменьшается после распыления. Существенными являются пики никеля и гидрида никеля. Показанные медь и гидрид меди представлены по величинам следа. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #6, взятого в статическом режиме, приведены в табл. 21.

Таблица 21. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #6, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
NaN ₃	26	26,015	26,013275	0,002
KN ₄	43	43,00	42,99501	0,005
KC	52	50,96	50,96371	0,004
KO	55	54,96	54,95862	0,001
KOH	56	55,97	55,966445	0,003
NaNNaOH	64	63,99	63,99016	0
KO ₂	71	70,95	70,95353	0,003
KO ₂ H	72	71,96	71,961355	0,001
K ₂ H ₂	80	79,942	79,94307	0,001
KCO ₂	83	82,95	82,95353	0,003
K ₂ C	90	89,93	89,935245	0,005
K ₂ CH	91	90,94	90,94307	0,003
K ₂ OH	95	94,93	94,930155	0
KNKOH	96	95,93	95,93798	0,008
K ₂ OH ₃	97	96,935	96,945805	0,010
K ₂ OH ₄	98	97,95	97,95363	0,004
K ₂ OH ₅	99	98,96	98,961455	0,001
KNNO ₃	102	101,95	101,959335	0,009
KN ₂ NO ₃	103	102,96	102,966716	0,007
K ₂ O ₂ H	111	110,92	110,925065	0,005
K ₃ OH ₃	136	135,91	135,909515	0,0005
Силаны/силоксаны				
NaSi ₃ H ₁₄	121	121,03	121,03014	0,0001

Спектр отрицательных ионов перед распылением содержит сильные пики нитратов (NO_2^- и NO_3^-) и пики кислорода (O^- и OH^-). Также наблюдаются другие элементы, включающие C_xK_y^- , F и Cl. Также наблюдаются KNO_3^- и KNO_4^- . Несколько серий пиков в спектре соответствуют $[n\text{KNO}_3 + \text{KNO}_4]^-$, $[n\text{KNO}_3 + \text{NO}_2]^-$ и $[n\text{KNO}_3 + \text{NO}_3]^-$. Спектр после распыления доминирует за счет пиков кислорода и пиков нитрата. Наблюдаются C_xK_y^- , F и Cl, а также KNO_3^- , KNO_4^- , KN_2O_4^- и KN_2O_5^- . Интенсивность пиков $[n\text{KNO}_3 + \text{NO}_3]^-$ уменьшается после распыления.

Соединения гидрино гидрида также наблюдаются путем XPS и масс-спектрологии, что подтверждает результаты TOFSIMS. Спек-

тры XPS, показанные на фиг. 16 и фиг. 17, и масс-спектры, показанные на фиг. 25A-25D, с обозначениями, данными в табл.4, соответствуют образцу #5 TOFSIMS. Спектры XPS, показанные на фиг. 18 и фиг. 19, и масс-спектры, показанные на фиг. 24, с обозначениями, данными в табл.4, соответствуют образцу #6 TOFSIMS.

Положительная и отрицательная TOFSIMS согласуется с большинством соединений и фрагментов, содержащих $\text{KNO}_3 > \text{KNO}_2$. Наблюдение при помощи TOFSIMS того, что большинство соединений и фрагментов содержат $\text{KNO}_3 > \text{KNO}_2$, далее подтверждается присутствием нитритного и нитратного азота в XPS (образец #5 XPS, приведенный в табл.17). Пики XPS K 3p, K 3s, K 2p₃, K 2p₁ и K 2s, а также пик XPS N 1s как нитрат (406,5 эВ), больший чем нитрит (402,5 эВ), подтверждают большинство разновидностей как $\text{KNO}_3 > \text{KNO}_2$. Результаты TOFSIMS и XPS подтверждают обозначения мостиковых или линейных соединений гидрино гидроксида нитрита и нитрата, а также мостиковых или линейных соединений гидрино гидроксида гидроксида и окиси.

В процессе подкисления электролита K_2CO_3 для подготовки образца #6 значение pH постепенно возрастает от 3 до 9 каждый раз при добавлении дополнительной кислоты с освобождением двуокиси углерода. Увеличение pH (освобождение основания за счет реагирующего вещества титрования) зависит от температуры и концентрации раствора. Реакцией, согласующейся с этим наблюдением, является реакция замещения NO_3^- на CO_3^{2-} , как дается уравнением (76). Пик $\text{K}[\text{K}_2\text{CO}_3]$ показывает стабильность мостикового соединения гидрино гидроксида карбоната калия, которое также присутствует в случае образца #3 TOFSIMS.

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #8, взятого в статическом режиме, приведены в табл.22.

Таблица 22. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #8, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
NaH	24	23,99	23,997625	0,008
NaH ₂	25	25,01	25,00545	0,004
NaH ₃	26	26,015	26,013275	0,002
Al	27	26,98	26,98153	0,001
AlH	28	27,98	27,989355	0,009
AlH ₂	29	29,00	28,99718	0,003
KH	40	39,97	39,971535	0,0015
KH ₂ ^a	41	40,98	40,97936	0,0006
KOH ₂	57	56,97	56,97427	0,004
KOH ₃	58	57,98	57,98202	0,002

KOH ₄	59	58,98	58,9898992	0,010
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
CuH	64	63,94	63,937625	0,002
CuH ₄	67	66,96	66,9611	0,001
KHKOH	96	95,93	95,93798	0,008
KHKOH ₂	97	96,94	96,945805	0,006
KHKNO ₃	141	140,92	140,923045	0,003
K ₂ O ₄ H ₃	145	144,93	144,930535	0,0005
K ₃ O ₂ H	150	149,89	149,8888	0,001
K ₃ O ₂ H ₂	151	150,8965	150,8966	0,0001
K ₃ O ₂ H ₃	152	151,90	151,904425	0,004
K ₃ O ₂ H ₄	153	152,905	152,91225	0,007
K ₂ CO ₄ H	155	154,90	154,914885	0,010
K ₃ C ₂ O	157	156,88	156,88604	0,006
K ₄ H ₃	159	158,87	158,8783	0,008
K ₃ H ₂ CO ₂	163	162,89	162,8966	0,007
K ₄ CH	169	168,86	168,862665	0,002
K ₃ C ₂ O ₃	173	172,88	172,88095	0,001
Силоканы/силоксаны				
NaSi ₃ H ₂₂ O	201	201,04	201,04151	0,001
NaSi ₃ H ₂₄ O	203	203,06	203,05716	0,003
NaSi ₃ H ₂₆ O	205	205,07	205,07281	0,003
Si ₆ H ₂₅ O	209	209,06	209,052	0,008
Si ₂ H ₂₇ O	211	211,07	211,06776	0,002
Si ₆ H ₂₈ O	212	212,07	212,07559	0,006
Si ₆ H ₂₉ O	213	213,08	213,083465	0,003
NaSi ₆ H ₂₄	215	215,05	215,03918	0,011
NaSi ₆ H ₂₆	217	217,06	217,05483	0,005
NaSi ₆ H ₂₈ O	235	235,07	235,06539	0,004
NaSi ₆ H ₃₀ O	237	237,08	237,08104	0,001
NaSi ₆ H ₃₀ O ₂	253	253,08	253,07595	0,004

^a Влияние $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ из ^{41}K исключается путем сопоставления отношения $^{41}\text{K}/^{39}\text{K}$ с отношением распространенности в природе (наблюдаемое $\frac{7.7 \times 10^6}{6.88} = 55,8\%$, отношение распространенности в природе $\frac{93.1}{100} = 7,4\%$).

Спектр положительных ионов доминирует за счет K^+ и также присутствует Na^+ . Другие пики, содержащие калий, включают KC^+ , K_xO_y^+ , K_xOH^+ , KCO^+ , K_2^+ и серии пиков с интервалом 138, соответствующим $\text{K}[\text{K}_2\text{CO}_3]_n^*$ m/e= (39+138n).

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #8, взятого в статическом режиме, приведены в табл.23.

Таблица 23. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #8, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
NaH	24	23,99	23,997625	0,008
NaH ₂	25	25,01	25,00545	0,004
NaH ₃	26	26,015	26,013275	0,002
KH ₂	41	40,98	40,97936	0,0006
KH ₃	42	41,99	41,987185	0,0028
K ₂ H ₂	80	79,942	79,94307	0,001
KHKOH	96	95,94	95,93798	0,002
KHKOH ₂	97	96,94	96,945805	0,006
KN ₂ O ₃ H	116	115,96	115,962405	0,002
KN ₂ O ₃ H ₂	117	116,97	116,97023	0,0002
K ₂ ClH ₂	115	114,91	114,91192	0,002
K ₂ ClH ₃	116	115,92	115,919745	0,000
K ₃ OH	134	133,89	133,893865	0,004
K ₃ OH ₂	135	134,90	134,90169	0,002

K ₃ OH ₃	136	135,91	135,909515	0,0005
K ₃ O ₂ H ₂	151	150,89	150,8966	0,007
K ₂ N ₂ O ₃ H	155	154,92	154,926115	0,006
K ₂ O ₃ H	159	158,91	158,909795	0,0002
K ₂ O ₃ H ₃	161	160,93	160,925445	0,005
K ₃ O ₄ H ₂	183	182,88	182,88942	0,009
K ₄ NOH	187	186,855	186,860645	0,006
K ₄ NOH ₃	189	188,87	188,876295	0,006
K ₃ N ₂ O ₃ H ₄	197	196,91	196,9133	0,003
K ₃ CO ₃ H ₂	211	210,88	210,88133	0,001
K ₃ CO ₃ H ₄	213	212,90	212,89698	0,003
Силаны/силоксаны				
NaSi ₃ H ₂₂ O	201	201,04	201,04151	0,001
Si ₆ H ₁₉ O	203	203,005	203,005165	0,0002
Si ₆ H ₂₁ O	205	205,03	205,0208	0,009
Si ₆ H ₂₈ O	212	212,07	212,07559	0,006
Si ₆ H ₂₉ O	213	213,08	213,083465	0,003
Si ₆ H ₂₃ O ₂	223	223,04	223,031375	0,009
NaSi ₃ H ₁₂ O ₃	223	222,96	222,95308	0,007
NaSi ₃ H ₁₃ O ₃	224	223,96	223,96095	0,001
NaSi ₇ H ₃₁	250	250,08	250,070885	0,009

Спектр отрицательных ионов доминирует за счет пика кислорода. Другими значимыми пиками являются OH⁻, HCO₃⁻ и CO₃⁻. Также присутствуют пики хлорида с очень малыми пиками других галогенов.

Пик NaSi₃H₂₂O (m/e=201), данный в табл. 23, может оказаться соответствующим фрагментам NaSiH₆ (m/e=57) и Si₄H₁₆ (m/e=128). Эти фрагменты и аналогичные соединения показаны в разделе "Идентификация соединений гидрино гидроксида при помощи масс-спектрологии".

NaSi₃H₂₂O (m/e=201) → NaSiH₆ (m/e=57) + Si₄H₁₆ (m/e=128) + O (m/e=16) .

(82)

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #9, взятого в статическом режиме, приведены в табл. 24.

Таблица 24. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #9, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
KN ₂ ^a	41	40,98	40,97936	0,0006
Na ₂ H	47	46,99	46,987425	0,002
Ni	58	57,93	57,9353	0,005
NiH ₄	62	61,96	61,9666	0,007
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
Zn	64	62,93	62,9291	0,001
K ₂ H	79	78,940	78,9035245	0,004
K ₂ H ₂	80	79,942	79,94307	0,001
K ₂ H ₃	81	80,95	80,950895	0,001
KNKOH	96	95,93	95,93798	0,008
KNKOH ₂	97	96,935	96,945805	0,010
Ag	107	106,90	106,90509	0,005
K ₂ CiH ₂	115	114,90	114,91192	0,002
K ₃ H ₃	120	119,91	119,914605	0,005
K ₃ H ₄	121	120,92	120,92243	0,002
KiH	167	166,87	166,871935	0,002
²⁰⁸ PbH	209	208,98	208,984425	0,004
Силаны/силоксаны				
NaSi ₃ H ₁₀ O	133	132,99	132,99375	0,004
NaSi ₃ H ₁₂ O	135	135,00	135,0094	0,009

Na ₂ Si ₂ O ₂ H ₂	136	135,94	135,93893	0,001
Na ₂ Si ₂ O ₂ H ₃	137	136,94	136,9490	0,009
NaSi ₄ H ₁₄	149	149,01	149,00707	0,003
Si ₅ H ₁₁	151	150,97	150,970725	0,001
Si ₆ H ₁₅ O	199	198,97	198,973865	0,004
Si ₆ H ₂₁ O ₂	221	221,02	221,015725	0,004
NaSi ₃ H ₁₃ O ₃	224	223,96	223,96095	0,001
NaSi ₃ H ₁₄ O ₃	225	224,97	224,96873	0,001
NaSi ₆ H ₂₈ O	235	235,06	235,06539	0,005
NaSi ₇ H ₁₉	238	237,98	237,976985	0,003

^a Влияние ³⁹KN₂⁺ из ⁴¹K исключается путем сопоставления отношения ⁴¹K/³⁹K с отношением распространенности в природе (наблюдаемое $\frac{2,4 \times 10^6}{3,6 \times 10^6} = 66,7\%$, отношение распространенности в природе $\frac{6,88}{93,1} = 7,4\%$)

Спектры положительных ионов образца #9 TOFSIMS почти идентичны таким спектрам образца #10 TOFSIMS, описываемым ниже, за исключением того, что спектры образца #9 TOFSIMS в основном не имеют пиков Fe⁺.

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #9, взятого в статическом режиме, приведены в табл.25.

Таблица 25. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #9, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
KN ₄	43	43,00	42,99501	0,005
Na ₂ H ₂	48	47,99	47,99525	0,005
Na ₂ H ₃	49	49,00	49,003075	0,003
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
NaNKH	64	63,96	63,96916	0,009
ZnO	80	79,92	79,92401	0,004
K ₂ CiH ₂	115	114,91	114,91192	0,002
NI	128	127,91	127,908225	0,002
NaNH	151	150,90	150,898025	0,002
KiH	167	166,88	166,871935	0,008
²⁰⁸ PbH	209	208,98	208,984425	0,004

Спектры отрицательных ионов образца #9 TOFSIMS почти идентичны таким спектрам образца #10 TOFSIMS, приведенным ниже.

Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #10, взятого в статическом режиме, приведены в табл.26.

Таблица 26. Соединения гидрино гидроксида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #10, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидроксида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
KN ₂ ^a	41	40,98	40,97936	0,0006
Na ₂ H	47	46,99	46,987425	0,002

Fe	56	55,93	55,9349	0,005
FeH	57	56,94	56,942725	0,003
Ni	58	57,93	57,9353	0,005
NiH ₄	62	61,96	61,9666	0,007
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
Zn	64	62,93	62,9291	0,001
K ₂ H	79	78,940	78,935245	0,004
K ₂ H ₂	80	79,942	79,94307	0,001
K ₂ H ₃	81	80,95	80,950895	0,001
КНКОН	96	95,93	95,93798	0,008
КНКОН ₂	97	96,935	96,945805	0,010
Ag	107	106,90	106,90509	0,005
K ₂ СН ₂	115	114,91	114,91192	0,002
K ₃ H ₃	120	119,91	119,914605	0,005
K ₃ H ₄	121	120,92	120,92243	0,002
КН	167	166,87	166,871935	0,002
²⁰⁸ РbН	209	208,98	208,984425	0,004
Силаны/силоксаны				
NaSi ₄ H ₁₄	149	149,01	149,00707	0,003
Si ₃ H ₁₁	151	150,97	150,970725	0,001
Si ₆ H ₁₅ O	199	198,97	198,973865	0,004
Si ₄ H ₂₁ O ₂	221	221,02	221,015725	0,004
NaSi ₃ H ₁₃ O ₃	224	223,96	223,96095	0,001
NaSi ₃ H ₁₄ O ₃	225	224,97	224,96873	0,001
NaSi ₆ H ₂₈ O	235	235,06	235,06539	0,005
NaSi ₇ H ₁₉	238	237,98	237,976985	0,003

^a Влияние ³⁹КН₂⁺ из ⁴¹К исключается путем сопоставления отношения ⁴¹К/³⁹К с отношением распространенности в природе (наблюдаемое $\frac{2,8 \times 10^4}{4,0 \times 10^4} = 70,0\%$, отношение распространенности в природе $\frac{6,88}{93,1} = 7,4\%$).

Спектр режима положительных ионов, полученный до очистки распыления, показывает следующие относительно интенсивные неорганические ионы: Na⁺, K⁺, Fe⁺, Cu⁺, Zn⁺, K₂⁺, Ag⁺, K₂Cl⁺, KI⁺, KNaI⁺, Pb⁺ и K[KI]_n⁺. Другие неорганические элементы включают Li, V и Si. После очистки распыления Ag⁺ и Pb⁺ резко восстанавливаются, показывая, что соединения серебра и свинца присутствуют только на поверхности. В дополнение к результату того, что образец криогенно накачан в ячейку, этот результат показывает, что соединения являются летучими.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #10, взятого в статическом режиме, приведены в табл.27.

Таблица 27. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #10, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблю- даемое m/e	Вычис- ленное m/e	Разность между на- блюдаемым и вычислен- ным m/e
КН ₄	43	43,00	42,99501	0,005
Na ₂ H ₂	48	47,99	47,99525	0,005
Na ₂ H ₃	49	49,00	49,003075	0,003
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
NaНКН	64	63,96	63,96916	0,009
ZnO	80	79,92	79,92401	0,004
K ₂ СН ₂	115	114,91	114,91192	0,002
НI	128	127,91	127,908225	0,002
NaИ	151	150,90	150,898025	0,002
КИ	167	166,88	166,871935	0,008
CuИ	191	190,84	190,838025	0,002

²⁰⁸ РbН	209	208,98	208,984425	0,004
Силаны/силоксаны				
Si ₇ H ₂₇ O	239	239,05	239,044695	0,005

Спектр режима отрицательных ионов, полученный до очистки распыления, показывает следующие относительно интенсивные неорганические ионы: O⁻, OH⁻, F⁻, Cl⁻, I⁻, KI⁻, Pb⁻, I₂⁻, NaI₂⁻, CuI₂⁻, PbI_n⁻, AgI₂⁻, KI₃⁻, CuKI₃⁻, [NaI₂ + (KI)_n]⁻ и [I + (KI)_n]⁻. Бромид также наблюдается при относительно низкой интенсивности. После очистки распыления спектр оказывается достаточно аналогичным, за исключением того, что отсутствуют ионы, содержащие серебро.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #11, взятого в статическом режиме, приведены в табл.28.

Таблица 28. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #11, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблю- даемое m/e	Вычис- ленное m/e	Разность между на- блюдаемым и вычислен- ным m/e
NaH ₂	25	25,00	25,00545	0,005
КН ₂ ^a	41	40,98	40,97936	0,0006
Na ₂ H	47	46,99	46,987425	0,002
GaOH ₂	87	86,94	86,93626	0,004
K ₂ O ₂ H	111	110,925	110,925065	0,000
K ₂ O ₂ H ₂	112	111,93	111,93289	0,003
Ga ₂ NaH ₂	163	162,85	162,85685	0,007
Ga ₂ КН ₂	179	178,83	178,83076	0,000
K(KH) ₂ K ₂ SO ₃	277	276,79	276,791	0,001
K ₆ O ₂ H ₂	268	267,78	267,78773	0,008
K(KH) ₃ K ₂ O ₂	269	268,79	268,795555	0,006

Силаны/силоксаны

NaSi ₇ H ₁₄ O	249	248,93	248,93277	0,003
-------------------------------------	-----	--------	-----------	-------

^a Влияние ³⁹КН₂⁺ из ⁴¹К исключается путем сопоставления отношения ⁴¹К/³⁹К с отношением распространенности в природе (наблюдаемое $\frac{1,3 \times 10^4}{4 \times 10^4} = 32,5\%$, отношение распространенности в природе $\frac{6,88}{93,1} = 7,4\%$).

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #11, взятого в статическом режиме, приведены в табл.29.

Таблица 29. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #11, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблю- даемое m/e	Вычис- ленное m/e	Разность между на- блюдаемым и вычислен- ным m/e
КН ₄	43	43,00	42,99501	0,005
КН ₅	44	44,00	44,002835	0,0028
КОН ₂	57	56,98	56,97427	0,006
КН ₂ NO ₃	103	102,97	102,966716	0,003
КН ₂ SO ₂	106	105,95	105,949075	0,001

KH ₄ SO ₂	107	106,96	106,9569	0,003
K ₃ H	118	117,90	117,898955	0,001
K ₂ H ₂	119	118,91	118,90678	0,003
K ₃ O ₂ H ₂	151	150,89	150,8966	0,007
K ₃ O ₂ H ₃	152	151,905	151,904425	0,001
KH ₃ KSO ₄	177	176,91	176,902605	0,007
Силаны/силоксаны				
KH ₂ Si ₃ H ₁₂	37	137,00	137,00405	0,004
Si ₄ H ₁₁ O	139	138,99	138,988705	0,001
Si ₄ H ₁₃ O	141	141,00	141,004355	0,004
Si ₄ H ₉ O ₂	153	152,98	152,967965	0,012
Si ₄ H ₁₁ O ₂	155	154,99	154,983615	0,006
Si ₅ H ₁₃ O	169	168,99	168,981285	0,009
Si ₅ H ₁₅ O	171	171,00	170,996935	0,003
Si ₈ H ₁₇ O ₂	273	272,94	272,938285	0,002
Si ₈ H ₁₉ O ₂	275	274,95	274,953935	0,004
Si ₈ H ₁₇ O ₃	289	288,93	288,933195	0,003
Si ₈ H ₁₉ O ₃	291	290,95	290,948845	0,001

Положительные и отрицательные спектры доминируют за счет ионов, характерных для сульфата калия. Это наиболее очевидно в диапазоне высоких масс, где некоторые ионы возрастают на величину 174 m/e для K₂SO₄. Другими наблюдаемыми разновидностями являются Li⁺, B⁺, Na⁺, Si⁺, Cl⁻, I⁻, PO₂⁻ и PO₃⁻. В отрицательных спектрах наблюдаются серии гидрино гидрида силоксана Si_nH_{2n+2+1}O_m⁻.

XRD (Cu Kα₁ (λ=1,54059) также выполняется на образце #11 TOFSIMS. Форма XRD соответствует идентифицируемому пикам K₂SO₄. Кроме того, спектр содержит неидентифицированные интенсивные пики при значениях 2-тета 17,71, 18,49, 32,39, 39,18, 42,18 и 44,29. Новые пики без идентификации назначения соответствуют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #12, взятого в статическом режиме, приведены в табл.30.

Таблица 30. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #12, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
NaN	24	23,99	23,997625	0,008
NaN ₂	25	25,00	25,00545	0,005
KH	40	39,97	39,971535	0,0015
KH ₂ ^a	41	40,98	40,97936	0,0006
Na ₂ H	47	46,99	46,987425	0,002
Na ₂ H ₂	48	47,99	47,99525	0,005
Ni	58	57,93	57,9353	0,005
NiH	59	58,94	58,943125	0,003
NiH ₄	62	61,96	61,9666	0,007
K ₂ H	79	78,94	78,935245	0,004
K ₂ H ₃	81	80,94	80,9050895	0,011
KH ₂ NO ₂	87	86,97	86,97225	0,002
KO ₄ H	104	103,9479	103,951175	0,003
KO ₄ H ₂	105	104,95	104,959	0,009
K ₂ O ₂ H	111	110,925	110,925065	0,000
K ₃ H ₄	121	120,93	120,92243	0,008
(KH) ₂ KNO ₃	181	180,89	180,89458	0,005

(KH) ₂ KNO ₄	197	196,89	196,88949	0,001
Силаны/силоксаны				
Si ₆ H ₂₃ O	207	207,04	207,036465	0,0035
NaSi ₈ H ₁₈	265	264,94	264,94609	0,006
NaSi ₈ H ₂₄	271	270,99	270,99304	0,003
NaSi ₈ H ₁₈ O	281	280,94	280,941	0,001
NaSi ₈ H ₃₄	281	281,07	281,07129	0,001

^a Влияние ³⁹KH₂⁺ из ⁴¹K исключается путем сопоставления отношения ⁴¹K/³⁹K с отношением распространенности в природе (наблюдаемое $\frac{0,82 \times 10^6}{6,88} = 1,15 \times 10^6 = 71,3\%$, отношение распространенности в природе $\frac{93,1}{7,4} = 7,4\%$).

Спектр положительных ионов доминирует за счет K⁺ и также представлен Na⁺. Другие пики, содержащие калий, включают K_xH_yO_x⁺, K_xN_yO_x⁺ и K_wH_xP_yO_x⁺. Очистка распыления вызывает снижение интенсивности фосфатных пиков, тогда как существенно увеличивается интенсивность ионов K_xH_yO_x⁺ и вызывается умеренное увеличение интенсивности ионов K_xN_yO_x⁺. Наблюдаются другие неорганические элементы, включая Li, B и Si.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #12, взятого в статическом режиме, приведены в табл.31.

Таблица 31. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #12, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
KH ₄	43	43,00	42,99501	0,005
Силаны/силоксаны				
Si ₄ H ₁₁ O ₂	155	154,99	154,983615	0,006
Si ₆ H ₁₉ O	203	203,00	203,005165	0,005

Спектры отрицательных ионов проявляют аналогичные тенденции, что и спектры положительных ионов, с фосфатами, наблюдаемыми более интенсивными перед очисткой распыления. Другими ионами, детектированными в отрицательных спектрах, являются Cl⁻ и I⁻.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #13, взятого в статическом режиме, приведены в табл.32.

Таблица 32. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрологии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #13, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
KH ₂ ^a	41	40,98	40,97936	0,0006

Al	27	26,98	26,98153	0,001
AlH	28	27,98	27,989355	0,009
AlH ₂	29	29,00	28,99718	0,003
AlH ₃	30	30,01	30,005005	0,005
Fe	56	55,93	55,9349	0,005
FeH	57	56,94	56,942725	0,003
Ni	58	57,93	57,9353	0,005
FeH ₂	58	57,95	57,95055	0,000
NiH	59	58,94	58,943125	0,003
Cu	63	62,93	62,9293	0,001
CuH	64	63,94	63,93777	0,002
CuH ₂	65	64,945	64,94545	0,0005
CuH ₃	66	65,95	65,953275	0,003
CuH ₄	67	66,96	66,9611	0,001
CrO	68	67,93	67,93541	0,005
CrOH ₂	70	69,95	69,95106	0,001
CrOH ₃	71	70,96	70,958885	0,001
NiO	74	73,93	73,93021	0,000
NiOH	75	74,94	74,938035	0,002
NiOH ₂	76	75,95	75,94586	0,004
NiOH ₃	77	76,95	76,953685	0,004
NiOH ₄	78	77,96	77,96151	0,002
NiOH ₅	79	78,97	78,960335	0,001
CuOH ₃	82	81,945	81,948185	0,003
CuOH ₄	83	82,955	82,95601	0,001
CrO ₂ H ₂	86	85,945	85,94597	0,001
⁶⁹ GaOH ₂	87	86,94	86,93626	0,004
Mo	92	91,90	91,9063	0,006
MoH	93	92,91	92,914125	0,004
MoO	108	107,90	107,90121	0,001
MoOH	109	108,91	108,909035	0,001
Cr ₂ O	120	119,87	119,87591	0,006
Cr ₂ OH	121	120,88	121,973735	0,004
Cr ₂ O ₂ H	137	136,88	136,878645	0,001
Cr ₂ O ₂ H ₂	138	137,88	137,88647	0,006
Силаны/силоксаны				
Si	28	27,97	27,97693	0,007
SiH	29	28,98	28,984755	0,005
SiOH	45	44,98	44,979665	0,000
SiOH ₂	46	45,99	45,98749	0,003
Si ₄ H ₁₆	128	128,03	128,03292	0,003
Si ₄ H ₁₇	129	129,04	129,040745	0,001
NaSiH ₆ Si ₃ H ₈	149	149,01	149,00707	0,003
Si ₆ H ₁₅ O	199	198,97	198,973865	0,004

^a Влияние ³⁹KH₂⁺ из ⁴¹K исключается путем сопоставления отношения ⁴¹K/³⁹K с отношением распространенности в природе (наблюдаемое $\frac{3302}{26641} = 26,5\%$, отношение распространенности в природе $\frac{6,88}{93,1} = 7,4\%$).

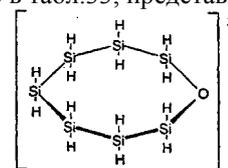
Спектр положительных ионов доминирует за счет Cr⁺, затем Na⁺. Также присутствуют Al⁺, Fe⁺, Ni⁺, Cu⁺, Mo⁺, Si⁺, Li⁺, K⁺ и NO_x⁺. Наблюдаются фрагменты силана и силоксана, которые представлены каждый в основном при m/e > 150. Даются некоторые представительные силаны и силоксаны. Также наблюдаемыми являются ионы полидиметилсилоксана при m/e = 73, 147, 207, 221 и 281. Соединения, оказывающиеся соответствующими этим ионам, должны быть произведены в реакторе гидрино гидрида или при соответствующих реакциях между продуктами реакции, так как образец отсутствует в любом другом источнике этих соединений. Очистка распыления вызывает исчезновение пиков силана, силоксана, полидиметилсилоксана и NO_x⁺.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #13, взятого в статическом режиме, приведены в табл.33.

Таблица 33. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS) образца #13, взятого в статическом режиме

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
KH ₃	42	41,99	41,987185	0,0028
KH ₄	43	43,00	42,99501	0,005
Na ₂ H ₂	48	48,00	47,99525	0,005
NaNaOH	64	64,00	63,99016	0,001
Na ₂ OH ₄	66	66,00	66,00581	0,006
CrO	68	67,93	67,93541	0,005
CrO ₂	84	83,93	83,93032	0,000
CrO ₂ H	85	84,94	84,938145	0,002
CrO ₂ H ₂	86	85,94	85,94597	0,006
FeO ₂	88	87,92	87,92472	0,005
FeO ₂ H	89	88,93	88,932545	0,002
FeO ₂ H ₂	90	89,94	89,94037	0,000
KH ₄ KOH	99	98,95	98,961455	0,011
CrO ₃	100	99,92	99,92523	0,005
CrO ₃ H	101	100,93	100,933055	0,003
CrO ₃ H ₂	102	101,935	101,94088	0,006
MoO ₃	140	139,89	139,89103	0,001
MoO ₃ H	141	140,89	140,898855	0,009
MoO ₄ H	157	156,89	156,88346	0,007
CrI ₂	306	305,74	305,7413	0,000
CuI ₂	317	319,73	316,7306	0,000
CrI ₃	433	432,64	432,6417	0,002
FeI ₃	437	436,64	436,6361	0,004
Силаны/силоксаны				
Si	28	27,97	27,97693	0,007
SiH	29	28,98	28,984755	0,005
NaSiH ₆	57	57,02	57,01368	0,006
NaSiH ₇	58	58,02	58,021505	0,002
NaSiH ₈	59	59,02	59,02933	0,009
SiO ₂	60	59,97	59,96675	0,003
KSiH ₆	73	72,99	72,98759	0,002
SiO ₃	76	75,96	75,96166	0,002
SiO ₃ H	77	76,97	76,969485	0,001
SiO ₃ H ₂	78	77,97	77,97731	0,007
Si ₈ H ₂₅	249	249,01	249,011065	0,001
NaSi ₇ H ₁₄ O	249	248,93	248,93277	0,003
NaSi ₇ H ₁₄ O (NaSi ₂ H ₆ O)	350	349,92	349,91829	0,002
NaSi ₇ H ₁₄ O (NaSi ₂ H ₆ O) ₂	451	450,9	450,90381	0,004

Спектр ионов негативного режима показывает следующие неорганические ионы: O⁻, OH⁻, Fe⁻ (след), NO_x⁻, ионы, содержащие S (S⁻, SH⁻, SO_x⁻, HSO₄⁻), Cl⁻, I⁻, I₂⁻ и ионы, содержащие Mo (след) (MoO₃⁻ и HMoO₄⁻). Наблюдаются фрагменты силанов и силоксанов, которые присутствуют в основном каждый при m/e > 150. Ионы силоксана с формулой NaSi₇H₁₄O(NaSi₂H₆O)_n n=0 до 2 доминируют в диапазоне высоких масс негативных спектров. Структура для NaSi₇H₁₄O⁻, приведенного в табл.33, представляет



Фрагмент из силана натрия или ионов силоксана, приведенный здесь, может учитываться для пика NaSiH₂⁻ масс-спектра по временам

пролета при распылении-ионизации образца #2 ESITOFMS, приведенного в соответствующем разделе.

Присутствует очень большой пик KN_3^+ (100000 отсчетов), который подтверждает, что KN_3 является летучим, поскольку он получен путем криогенной накачки продуктов реакции реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой. Этот пик $m/e=42$ подтверждает пик $m/e=42$, наблюдаемый как функция потенциала ионизации масс-спектрометра для аналогичного образца газовой ячейки, как показано на фиг. 62. Другой ион KN_n , KN_5^{2+} $m/e=22$, наблюдается в случае образца электролитической ячейки, как показано на фиг. 63. Оба результата описываются в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектропии по временам пролета вторичных ионов (TOFSIMS)".

Область энергии связи от 0 до 110 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) образца #13 TOFSIMS (образца #14 XPS) показана на фиг. 66. Область энергии связи от 0 до 80 эВ рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) KI (образца #15 XPS) показана на фиг. 67. Сравнивая фиг. 66 и фиг. 67, можно видеть, что наблюдаются пики иона гидрино гидрида H⁺ ($1/p$) для $p=3$ до $p=16$. Обзорный спектр XPS (образец #14 XPS) согласуется с кремнием, кислородом, иодом, серой, алюминием и хромом. Также видны малые пики молибдена, меди, никеля и железа. Другие элементы, определенные при помощи TOFSIMS, ниже представляют предел детектирования XPS. Никаких пиков калия не наблюдается при пределе детектирования XPS.

Пик кремния XPS подтверждает соединения гидрино гидрида силана и силоксана в спектрах TOFSIMS. XPS далее подтверждает спектры TOFSIMS, где основными компонентами являются металлические гидрино гидриды, такие как гидрино гидрид хрома. Присутствие металла с гидрино гидридом и ионами окисла показывает, что металлический гидрино гидрид может становиться окисленным с течением времени. Наблюдаемые металлы (такие как металлические гидрино гидриды) криогенно накачаны при температуре, при которой эти металлы одни не обладают летучестью. Более того, для каждого основного первичного элемента образца уступ или необычный пик XPS обнаруживается при энергии связи иона гидрино гидрида, как показано на фиг. 66. Это может быть обусловлено связыванием иона гидрино гидрида с первичным элементом для образования соединения, такого как MH_n , где M-металл и n-целое, как дано в табл.32. Как дальнейший пример, сдвиг калия 3p и кислорода 2s образца #7 XPS, показанный на фиг. 22 и 64, к положению иона гидрино гидрида H⁺ ($1/6$) при энергии связи (22,8 эВ) может быть обусловлен присутствием KNH_2 , который виден в спектре TOFSIMS

(образец #8 TOFSIMS), показанном на фиг. 60. XPS и TOFSIMS подтверждают присутствие соединений гидрино гидрида.

Настоящие данные TOFSIMS особенно неотразимы из-за присутствия пиков изотопов металлических гидрино гидридов.

13.8. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR)

Инфракрасная спектроскопия измеряет частоты вибрации связанных атомов или ионов соединения. Способ основан на том факте, что связи и группы связей вибрируют при характеристических частотах. При воздействии инфракрасного излучения соединение избирательно поглощает инфракрасные частоты, которые согласуются с частотами допустимых режимов вибрации. Следовательно, спектр инфракрасного поглощения соединения показывает, какие вибрации и, таким образом, какие функциональные группы присутствуют в структуре. Таким образом, новые частоты вибраций, которые не согласуются с функциональными группами известных возможных соединений в образце, являются обозначениями для соединений водорода с увеличенной энергией связи.

13.8.1. Сбор и подготовка образца

Реакция для подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидрида, дается уравнением (8). Атомы гидрино, которые реагируют для образования ионов гидрино гидрида, могут быть произведены реактором гидрида с электролитической ячейкой, используемой при подготовке кристаллических образцов для спектроскопии FTIR. Соединения гидрино гидрида собираются непосредственно либо они очищены от раствора, причем электролит K_2CO_3 подкисляется с HNO_3 , перед осаждением кристаллов на кристаллизационной чашке.

Образец #1. Образец готовится путем концентрирования электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки Termacore только до формирования желто-белых кристаллов. Также получены форма XPS (образец #6 XPS), спектры XRD (образец #2 XRD), спектры TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS), NMR (образец #1 NMR) и спектры ESITOFMS (образец #2 ESITOFMS). Образец #2. Эталон содержит 99,999% KHCO_3 . Образец #3. Эталон содержит 99,999% K_2CO_3 . Образец #4. Образец готовится путем 1) подкисления 400 cm^3 электролита K_2CO_3 электролитической ячейки Termacore с HNO_3 , 2) концентрирования подкисленного раствора до объема 10 cm^3 , 3) помещения концентрированного раствора на кристаллизационной чашке и 4) обеспечения медленного формирования кристаллов при комнатной температуре. Желто-белые кристаллы образуются на внешнем крае кристаллизационной чашки. Также получены форма XPS (образец #10 XPS), масс-спектры (образцы #5 и #6 электролитической ячейки масс-спектро-

скопии), спектры XRD (образцы #3А и #3В XRD) и TOFSIMS (образец #3 TOFSIMS).

Образец #5. Эталон содержит 99,999% KNO_3 .

13.8.2. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR)

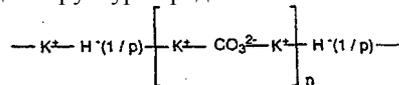
Образцы передаются для FTIR анализа в организацию Surface Science Laboratories, Mountain View California. Образец каждого материала устанавливается на подложку, передающую инфракрасное излучение, и анализируется при помощи спектроскопии FTIR с использованием FTIR спектрометра модели Nicolet Magna 550 с микроскопом FTIR модели NicPlan. Число сканирований образца составляет 500. Число фоновых сканирований составляет 500. Разрешение составляет 8,000. Усиление образца составляет 4,0. Скорость зеркала равна 1,8988. Апертура равна 150,00.

13.8.3. Результаты и обсуждение

Спектры FTIR бикарбоната калия (образец #2) и карбоната калия (образец #3) сравниваются со спектрами образца #1. Спектр смеси бикарбоната и карбоната получен путем цифрового сложения двух эталонных спектров. Два стандарта по отдельности и смешанные стандарты сравниваются со стандартами образца #1. Из результатов сравнения определено, что образец #1 содержит карбонат калия, но не содержит бикарбонат калия. Вторая компонента могла бы быть бикарбонатом, отличным от бикарбоната калия. Спектр карбоната калия цифровым образом вычитается из спектра образца #1. Выделенный спектр показан на фиг. 68. Наблюдаются несколько диапазонов, включая диапазоны в области 1400-1600 см^{-1} . Некоторые органические азотные соединения (например, акриламиды, пиролидиноны) имеют сильные диапазоны в области 1660 см^{-1} . Однако недостаток любых детектируемых C-H диапазонов и диапазонов в области от 700 до 1100 см^{-1} показывает неорганический материал. Пики, назначенные для соединений гидрино гидрида, наблюдаются при 3294, 3077, 2883, 1100 см^{-1} , 2450, 1660, 1500, 1456, 1423, 1300, 1154, 1023, 846, 761 и 669 см^{-1} . Новые пики без идентификации назначения соответствуют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению. Результаты FTIR подтверждаются XPS (образец #6 XPS), TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS) и NMR (образец #1 NMR), как описано в соответствующих разделах.

Наложение спектра FTIR образца #1 и спектра FTIR эталонного карбоната калия показано на фиг. 69. В области от 700 до 2500 см^{-1} пики образца #1 сильно похожи на пики карбоната калия, однако, они имеют сдвига около 50 см^{-1} к более низким частотам. Сдвига аналогичны наблюдаемым путем замещения калия (K_2CO_3) рубидием (Rb_2CO_3), как продемонстрировано путем сопоставления их инфракрасных спектров [M.H.Brooker, J.V.Bates, Spectrochimica

Acta, vol.30A, (194), pp.2211-2220]. Сдвиги образца #1 принадлежат соединениям гидрино гидрида, имеющим те же функциональные группы, что и карбонат калия, связанные в мостовую структуру, содержащую ион гидрино гидрида. Структура представляет



Спектр FTIR образца #4 показан на фиг. 70. Частоты инфракрасных диапазонов KNO_3 приведены в табл.34. [K.Buijs, C.J.H. Schutte, Spectrochim. Acta, (1962) vol.18, pp. 307-313]. Инфракрасные спектральные диапазоны образца #4 согласованы с ними для KNO_3 , определяя основную компоненту образца #4 как KNO_3 при двух исключениях. Пики, предназначенные для соединений гидрино гидрида, наблюдаются при 2362 см^{-1} и 2336 см^{-1} . Новые пики подтверждаются путем перекрытия FTIR спектра эталона, содержащего 99,999 KNO_3 (образец #5), со FTIR спектром образца #4. Пики присутствуют только во FTIR спектре образца #4. Новые пики без идентификации назначения соответствуют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению. Результаты FTIR подтверждаются XPS (образец #10 XPS), масс-спектрометрией (образцы #5 и #6 электролитической ячейки масс-спектрологии), TOFSIMS (образец #3 TOFSIMS) и XRD (образцы #3А и #3В XRD), как описано в соответствующих разделах.

Таблица 34. Частоты инфракрасных диапазонов KNO_3 .

Частота (см^{-1})	Относительная интенсивность
715	vw.
811	vw.
826	s.sp
1052	vw.sp
1383	vvs.
1767	m.sp
1873	vw.
2066	w.sp
2092	vw.sh
2151	vw.
2404	m.sp.
2421	m.sh.
2469	w.
2740	w.sp
2778	w.sp

13.9. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи рамановской спектроскопии
Рамановская спектроскопия измеряет частоты вибраций связанных атомов или ионов соединения. Частоты вибраций являются функцией силы связи и массы связанных разновидностей. Поскольку гидрино и ион гидрино гидрида каждый эквивалентен по массе атому водорода, новые пики в отношении спектра водорода, связанного с данными разновидностями, такими как никель, показывают различные силы

связи. Различная сила связи может возникать, только если энергия связи электронов разновидностей водорода отлична от известных энергий связи. Таким образом, эти новые частоты вибраций являются обозначениями для соединений водорода с увеличенной энергией связи.

13.9.1. Сбор и подготовка образца

Реакция для подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидроксида, дается уравнением (8). Атомы гидрино, которые реагируют для образования ионов гидрино гидроксида, могут быть произведены реактором гидроксида с электролитической ячейкой K_2CO_3 . В процессе работы катод покрыт соединениями гидрино гидроксида и никелевая проволока от катода используется в качестве образца для рамановской спектроскопии. Контрольные средства содержат контрольную катодную проволоку от идентичной электролитической ячейки Na_2CO_3 и образец той же никелевой проволоки, использованный в электролитической ячейке K_2CO_3 . Дополнительный образец получен из электролита электролитической ячейки K_2CO_3 .

13.9.1.1. Образцы никелевой проволоки

Образец #1. Рамановская спектроскопия выполняется на никелевой проволоке, которая удалена из катода электролитической ячейки K_2CO_3 Termacore, промыта дистиллированной водой и высушена.

Образец #2. Рамановская спектроскопия выполняется на никелевой проволоке, которая удалена из катода контрольной электролитической ячейки Na_2CO_3 , действующей от фирмы Black Light Power, Inc., промыта дистиллированной водой и высушена. Ячейка не производит энтропии образования соединений водорода с увеличенной энергией связи в течение двух лет работы и идентична ячейке, описанной в кристаллических образцах из раздела "Электролитическая ячейка", за исключением того, что Na_2CO_3 заменяет K_2CO_3 как электролит.

Образец #3. Рамановская спектроскопия выполняется на той же никелевой проволоке (NI 200 0,0197 дюймов, HTN36NOAG1, Al Wire Tech, Inc.), которая использовалась в электролитических ячейках образца #1 и образца #2.

13.9.1.2. Кристаллический образец

Образец #4. Образец готовится путем концентрирования 300 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с использованием ротационного выпарного аппарата при 50°C только до формирования осадка. Объем составляет около 50 см^3 . Дополнительный электролит добавляется при нагревании при 50°C до исчезновения кристаллов. Затем кристаллы выращиваются в течение свыше трех недель за счет нахождения насыщенного раствора в уплотненной колбе с круглым дном в течение трех недель при 25°C . Производительность составляет 1 г. Также выполняются XPS (образец #7 XPS), TOFSIMS (образец #8 TOFSIMS), ^{39}K

NMR (образец #1 ^{39}K NMR) и ESITOFMS (образец #3 ESITOFMS).

13.9.2. Рамановская спектроскопия

Экспериментальные и контрольные образцы анализируются Лабораторией катализа окружающей среды и материалов Virginia Tech. Рамановские спектры получены при помощи спектрометра модели Spex 500 M, соединенного с детектором ПЗС (прибор с зарядовой связью), охлажденным до температуры жидкого азота (спектр один, Spex). Лазер Ar (модель 95, Lexel) со световой длиной волны 514,5 нм используется в качестве источника возбуждения, а голографический фильтр (SuperNotch Plus, Kaiser) применяется для эффективной режекции упругого рассеяния от образца. Спектры получены при окружающих условиях, а образцы помещаются в капиллярные стеклянные трубки (внешний диаметр 0,8-1,1 мм, длина 90 мм, Kimble) на держателе капиллярного образца (модель 1492, Spex). Спектры порошковых образцов обеспечиваются с использованием следующих условий: мощность лазера на образце составляет 10 мВт, ширина щели монохроматора составляет 20 мм, что соответствует разрешению 3 см^{-1} , время экспонирования детектора составляет 10 с и усредняется 30 сканирований. Проволоки непосредственно помещаются на один и тот же держатель образца. Поскольку рамановское рассеяние от проволок существенно слабее, условия получения их спектров представляют: мощность лазера на образце составляет 100 мВт, ширина щели монохроматора - 50 мм, что соответствует разрешению 6 см^{-1} , время экспонирования детектора - 30 с и усредняется 60 сканирований.

13.9.3. Результаты и обсуждение

На фиг. 71 показан пакетированный рамановский спектр 1) никелевой проволоки, которая удалена из катода электролитической ячейки K_2CO_3 Termacore, промыта дистиллированной водой и высушена, 2) никелевой проволоки, которая удалена из катода контрольной электролитической ячейки Na_2CO_3 , действующей от фирмы BlackLight Power, Inc., промыта дистиллированной водой и высушена, и 3) той же никелевой проволоки (NI 200 0,0197 дюймов, HTN36NOAG1, Al Wire Tech, Inc.), которая использовалась в электролитических ячейках образца #2 и образца #3. Показаны идентифицируемые пики каждого спектра. Кроме того, образец #1 (катод электролитической ячейки K_2CO_3) содержит ряд неидентифицированных пиков при 1134 см^{-1} , 1096 см^{-1} , 1047 см^{-1} , 1004 см^{-1} и 828 см^{-1} . Пики не соответствуют известным рамановским пикам K_2CO_3 или $KHCO_3$ [A.Gegen, G.A.Newman, Spectrochimica Acta, vol.49A, No.5/6, (1993), pp.859-887], которые показаны в табл. 35 и табл. 36 соответственно. Неидентифицированные рамановские пики кристаллов от катода реактора гидрино гидроксида с

электролитической ячейкой K_2CO_3 представлены в области мостиковых и концевых связей металл-водород. Новые пики без идентификации назначения соответствуют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению.

Таблица 35. Частоты рамановских диапазонов

Частота (cm^{-1})	Относительная интенсивность
132	m
182	m
235	w
675	vw
700	vw
1059	s
1372	vw
1420	vw
1438	vw

Таблица 36. Частоты рамановских диапазонов

Частота (cm^{-1})	Относительная интенсивность
79	s
106	s
137	m
183	m
635	m
675	m
1028	s
1278	m,b

В дополнение к рамановской спектроскопии выполняются рентгеновская дифракция (XRD), калориметрия и эксперименты с газовой хроматографией, как это описано в соответствующих разделах. Соответствующим образцом XRD является образец #1. 2-тета и d-интервалы неидентифицированных пиков XRD от катода реактора гидрино гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 (образец #1A XRD) приведены в табл. 5 и на фиг. 50. Результаты измерения энтальпии реакции разложения соединений гидрино гидрида, полученной с адиабатным калориметром, показаны на фиг. 43 и в табл. 8. Результаты показывают, что реакция разложения соединений гидрино гидрида очень экзотермическая. В лучшем случае энтальпия составляет 1 МДж, освобожденный в течение свыше 30-ти мин. Результаты газового хроматографического анализа (колонна 60 м) водорода высокой чистоты показаны на фиг. 45. Результаты газового хроматографического анализа нагретого никелевого проволочного катода ячейки K_2CO_3 приведены на фиг. 46. Результаты показывают, что детектирована новая форма молекулы водорода на основании присутствия пиков с временами миграции, сопоставимыми, но заметно отличными от этих времен для пиков нормального водорода.

Рамановский спектр образца #4 показан на фиг. 72. В дополнение к известным пикам $KHCO_3$ и малому пику, относящемуся к K_2CO_3 , присутствуют неидентифицированные пики при 1685 см^{-1} и 835 см^{-1} . Неидентифицированный рамановский пик при 1685 см^{-1} представлен в области связей N-H. Образец #1 FTIR также содержит неидентифицированные диапазоны в области $1400\text{-}1600\text{ см}^{-1}$. Рамановский образец #4 и образец #1 FTIR не содержат связей N-H при исследованиях XPS. Пик XPS N 1s первого представлен при $393,6\text{ эВ}$, а пик XPS N 1s последнего представляет очень широкий пик примерно при 390 эВ . Тем не менее, пик XPS N 1s соединения, содержащего связь N-H, виден при 399 эВ , а пик XPS N 1s самой малой энергии для любого известного соединения составляет около 397 эВ .

Пик 835 см^{-1} рамановского образца #4 представлен в области мостиковых и концевых связей металл-водород, которые также показаны в рамановском образце #1. Новые пики без идентификации назначения соответствуют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению.

13.10. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса (NMR)

NMR может различать то, что протон соединения присутствует как некоторый протон, H_3^+ , атом водорода или ион гидрида. В последнем случае NMR далее может определить, что ион гидрида является ионом гидрино гидрида, и может определить дробное квантовое состояние иона гидрино гидрида. Гиромагнитное отношение протона $\gamma_p/2\pi$ составляет

$$\gamma_p/2\pi = 42,57602\text{ МГц Т}^{-1}. \quad (83)$$

Частота fNMR равна произведению гиромагнитного отношения протона, даваемого уравнением (83), и магнитного потока B.

$$f = \gamma_p/2\pi B = 42,57602\text{ МГц Т}^{-1} B. \quad (84)$$

Типовой магнитный поток для сверхпроводящего магнита NMR составляет $6,357\text{ Т}$. Согласно уравнению (84) это соответствует радиочастоте (RF) $270,6557591\text{ МГц}$. При постоянном магнитном поле частота сканируется для получения спектра. Либо, на примере общего типа спектрометра NMR, радиочастота поддерживается постоянной при $270,6196\text{ МГц}$, приложенное магнитное поле $H_0(H_0=B/\mu_0)$ изменяется в малом диапазоне и частота поглощения энергии регистрируется при различных значениях для H_0 . Либо варьируется поле в зависимости от RF импульса. Спектр в типовом случае сканируется и отображается как функция увеличения H_0 . Протоны, которые поглощают энергию при более низком H_0 , оказываются соответствующими пику поглощения нисходящего поля; тогда как протоны, которые поглощают энергию при более высоком H_0 , оказываются соответствующими пику поглощения восходящего поля. Элек-

троны соединения образца оказывают влияние на поле ядра, так что оно немного отклоняется от приложенного значения. Для случая, когда химическая окружающая среда не имеет эффекта NMR, значение H_0 при резонансе с радиочастотой, поддерживаемой постоянной при 270,6196 МГц, составляет

$$\frac{2\pi f}{\mu_0 \gamma_p} = \frac{(2\pi)(270.6196 \text{ MHz})}{\mu_0 42.57602 \text{ MHz T}^{-1}} = H_0 \quad (85)$$

В случае, когда химическая окружающая среда имеет эффект NMR, для резонанса требуется другое значение H_0 . Этот химический сдвиг пропорционален изменению электронного магнитного потока на ядре, обусловленному приложенным полем, которое в случае каждого иона гидрино гидрида является функцией его радиуса. Изменение магнитного момента, Δm , каждого электрона иона гидрида, вызванное приложенным магнитным потоком B , составляет [Purcell, E., Электричество и магнетизм, McGraw-Hill, Нью-Йорк, (1965), с.370-389]

$$\Delta m = -\frac{e^2 r^2 B}{4m_e} \quad (86)$$

Изменение магнитного потока ΔB на ядре, обусловленное изменением магнитного момента, Δm , каждого электрона, следует из уравнения (1,100) Милса [R.Mills, Итоговая объединенная теория классической квантовой механики, редакция сентября 1996 ("96 Mills GUT ")]. $\Delta B = \mu_0 \frac{\Delta m}{r^3} (i_1 \cos\theta - i_2 \sin\theta)$ для $r < r_{i1}$, (87)

где μ_0 - проницаемость вакуума. Из уравнений (86-87) следует, что диамагнитный поток (поток, противоположный приложенному полю) на ядре обратно пропорционален радиусу. Для возникновения резонанса ΔH_0 , изменение приложенного поля от даваемого уравнением (85), должно компенсироваться равной и противоположной величиной в виде поля, обусловленного электронами иона гидрино гидрида. Согласно уравнению (21) отношение радиуса иона гидрино гидрида $H(1/p)$ к радиусу иона гидрида $H(1/1)$ обратно пропорционально целому. Из уравнений (85-87) следует, что по сравнению с протоном при отсутствии химического сдвига отношение ΔH_0 для резонанса протона иона гидрино гидрида $H(1/p)$ к этой величине для иона гидрида $H(1/1)$ представляет положительное целое (т.е. пик поглощения иона гидрино гидрида возникает при значении ΔH_0 , кратном p раз от значения ΔH_0 , которое является резонирующим для иона гидрида, по сравнению с этой величиной для протона при отсутствии сдвига, где p -целое). Однако ионы гидрида не представлены как независимые ионы в конденсированном веществе. Ионы гидрино гидрида формируют нейтральные соединения со щелочью и другими катионами, которые вносят значительный сдвиг в NMR нисходящего поля для получения сигнала NMR в диапазоне, детектируемом обычным протонным NMR спектрометром. Кроме того, обычный водород может иметь необычный химический сдвиг, обусловленный

присутствием одной или нескольких разновидностей водорода с увеличенной энергией связи в соединении, содержащим обычную разновидность водорода и разновидность водорода с увеличенной энергией связи. Таким образом, возможность использования протонного NMR применяется для идентификации ионов гидрино гидрида и соединений водорода с увеличенной энергией связи благодаря их новым химическим сдвигам.

13.10.1. Сбор и подготовка образца

Реакция для подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидрида, дается уравнением (8). Атомы гидрино, которые вступают в реакцию для образования ионов гидрино гидрида, могут быть получены при помощи реактора гидрида с электролитической ячейкой, используемой при подготовке кристаллических образцов для NMR спектроскопии.

Образец #1. Образец готовится путем концентрирования электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки Tergasore только до формирования желто-белых кристаллов. Также получены форма XPS (образец #6 XPS), спектры XRD (образец #2 XRD), спектры TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS), FTIR (образец #1 FTIR) и спектры ESITOFMS (образец #2 ESITOFMS).

Образец #2. Эталон содержит 99,999% K_2CO_3 .

Образец #3. Эталон содержит 99,999% $KHCO_3$.

13.10.2. Спектроскопия протонного ядерного магнитного резонанса (NMR)

Образцы передаются к фирме Spectral Data Services, Champaign, Иллинойс. Выполняется протонный NMR с воображаемым телесным углом. Данные получены на промышленном спектрометре, работающим с компьютером модели Nicolet 1280. Конечное формирование импульсов осуществляется от настраиваемого радиоусилителя Henry. Частота 1H NMR составляет 270,6196 МГц. Используется импульс 2 мкс, соответствующий длительности импульса 15° и задержке повторного цикла 3 с. Окно составляет ± 31 кГц. Скорость собственного вращения равна 4,5 кГц. Число сканирований составляет 1000. Химические сдвиги относятся к внешнему TMS (TMS-селектор мод с максимальным коэффициентом пропускания для выбранной моды - прим.пер.). Смещение составляет 1527,12 Гц. Магнитный поток равен 6,357Т.

13.10.3. Результаты и обсуждение

Спектры NMR образца #1 показаны на фиг. 73. Назначения пиков приведены в табл.37. Спектр NMR эталона K_2CO_3 , образца #2 является крайне слабым. Он содержит пик воды при 1,208 ppm (ppm - одна часть на миллион частей, $млн^{-1}$, прим. пер.), пик при 5,604 ppm и очень широкие слабые пики при 13,2 ppm и 16,3 ppm. Спектр NMR эталона $KHCO_3$, образец #3, содержит большой пик при 4,745 с малым уступом

при 5,150 ppm, широкий пик при 13,203 ppm и малый пик при 1,2 ppm.

Пики соединения гидрино гидрида, показанные на фиг. 73 и обозначенные в табл.37, не присутствуют при контроле. Спектр NMR наблюдается воспроизводимым и пики соединения гидрино гидрида наблюдаются присутствующими в спектрах NMR образцов, приготовленных из ячейки K_2CO_3 различными способами (например, образец #3 TOFSIMS). Пики не могли быть обозначены для углеводов. Углеводороды не присутствуют в образце #1 с учетом спектра TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS) и спектра FTIR (образец #1 FTIR). Новые пики без идентификации назначения соответствуют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению. Обозначение соединений гидрино гидрида подтверждается формами XPS (образец #6 XPS), спектрами XRD (образец #2 XRD), TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS), спектром FTIR (образец #1 FTIR) и спектрами ESITOFMS (образец #2 ESITOFMS), описанными в соответствующих разделах.

Таблица 37. Пики NMR образца #1 с их назначениями

Номер пика	Сдвиг (ppm)	Назначение
1	+34,54	Боковая полоса частот пика 3
2	+22,27	Боковая полоса частот пика 7
3	+17,163	Соединение гидрино гидрида
4	+10,91	Соединение гидрино гидрида
5	+8,456	Соединение гидрино гидрида
6	+7,50	Соединение гидрино гидрида
7	+5,066	H_2O
8	+1,830	Соединение гидрино гидрида
9	-0,59	Боковая полоса частот пика 3
10	-12,05	Соединение гидрино гидрида ^a
11	-15,45	Соединение гидрино гидрида

^a Наблюдается малый уступ на пике 10, который представляет боковую полосу частот пика 7.

13.11. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектропии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS)

Масс-спектропия по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS) является способом определения масс-спектра в широком динамическом диапазоне отношений массы к заряду (например, $m/e=1-600$) с крайне высоким разрешением (например, $\pm 0,005$ amu). В основном лик $M+1$ каждого соединения наблюдается без диспергирования. Анализируемое вещество растворяется в несущем растворе. Раствор накачивается и ионизируется в камере электрораспыления. Ионы ускоряются импульсным напряжением и затем масса каждого иона определяется анализатором времен пролета с высоким разрешением.

13.11.1. Сбор и подготовка образца

Реакция для подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидрида, дана уравнением (8). Атомы гидрино, которые вступают в реакцию для образования ионов гидрино гидрида, могут быть получены при помощи реактора гидрида с газовой ячейкой, используемой при подготовке кристаллических образцов для ESITOFMS. Соединения гидрино гидрида собираются непосредственно после криогенной накачки из камеры реакции.

Образец #1. Образец готовится путем сбора темно-окрашенной полосы кристаллов из верхней части реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой, содержащего катализатор KI, нитевые провода из нержавеющей стали и нить W, которые криогенно накачивались туда в процессе работы ячейки. Также выполняется XPS в Университете Лехайта.

Образец #2. Образец готовится путем концентрирования электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки Termacore только до формирования желто-белых кристаллов. В Университете Лехайта также выполняется XPS путем установки образца на полиэтиленовой подставке. В дополнение к ESITOFMS также выполняются XPS (образец #6 XPS), XRD (образец #2 XRD), TOFSIMS (образец #1 TOFSIMS), FTIR (образец #1 FTIR) и NMR (образец #1 NMR), как описано в соответствующих разделах.

Образец #3. Образец готовится путем концентрирования 300 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с использованием ротационного выпарного аппарата при 50°C только до образования осаждения. Объем составляет около 50 см^3 . Добавляется дополнительный электролит при нагревании до 50°C до исчезновения кристаллов. Затем кристаллы выращиваются в течение свыше трех недель за счет помещения насыщенного раствора в уплотненную колбу с круглым дном в течение трех недель при 25°C . Производительность составляет 1 г. В дополнение к ESITOFMS также выполняются XPS (образец #7 XPS), TOFSIMS (образец #8 TOFSIMS), ^{39}K NMR (образец #1 ^{39}K NMR) и рамановская спектроскопия (рамановский образец #4).

Образец #4. Образец готовится путем сбора красно/оранжевой полосы кристаллов, которые криогенно накачаны к верхней части реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой при температуре около 100°C , содержащего катализатор KI и диссоциатор в виде никелевого волоконного коврика, нагреваемый до 800°C при помощи внешних нагревателей Mellen. Также получен спектр TOFSIMS (образец #9 TOFSIMS), как описано в разделе "TOFSIMS".

Образец #5. Образец готовится путем сбора желтой полосы кристаллов, которые криогенно накачаны к верхней части реактора гидрино гидрида с газовой ячейкой при температуре около 120°C , содержащего катализатор KI и диссоциатор в виде никелевого волоконного

коврика, нагреваемый до 800°C при помощи внешних нагревателей Mellen. Также получен спектр TOFSIMS (образец #10 TOFSIMS), как описано в разделе "TOFSIMS".

Образец #6. Эталон содержит 99% K₂CO₃.

Образец #7. Эталон содержит 99,99% KI.

13.11.2. Масс-спектрометрия по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESI-TOFMS)

Образцы передаются фирме Perceptive Biosystems (Framingham, MA) для анализа ESI-TOFMS. Данные получены на системе Mariner ESI TOF, снабженной стандартным интерфейсом электрораспыления. Образцы представлены на рассмотрение через контурную инжекционную систему с контуром 5 мкл при скорости потока 20 мкл/мин. Растворитель представляет воду:ацетонитрил (50:50) с 1% уксусной кислоты. Масс-спектры построены как число детектированных ионов (ось Y) в зависимости от отношения массы к заряду ионов (ось X).

13.11.3. Результаты и обсуждение

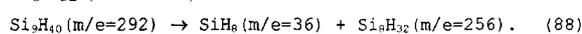
В том случае, когда пик M+2 обозначен как соединение гидрино гидрида калия в табл. 38-41, интенсивность пика M+2 существенно превышает интенсивность, предсказанную для соответствующего пика ⁴¹K, и масса является правильной. Например, интенсивность пика, обозначенного для K₂OH₂, по меньшей мере, в два раза превышает величину, предсказанную для интенсивности пика ⁴¹K, соответствующего K₂OH. В случае ³⁹KH₂⁺ пик ⁴¹K не присутствует и пики, соответствующие метастабильным нейтральным элементам, наблюдаются при m/e=42,14 и m/e=42,23, которые могут учитывать пропуск ионов, показывая, что разновидность ⁴¹K (⁴¹KH₂⁺) является нейтральной метастабильной. Более вероятное альтернативное объяснение состоит в том, что ³⁹K и ⁴¹K подвергаются обмену и для определенных соединений гидрино гидрида энергия связи соединения гидрино гидрида ³⁹K превышает эту величину для соединения ⁴¹K на значение, существенно большее тепловой энергии, из-за большего ядерного магнитного момента ³⁹K. Избирательность атомов гидрино и ионов гидрида для образования связей со специфическими изотопами на основе разницы в энергии связи дает объяснение экспериментальному наблюдению присутствия ³⁹KH₂⁺ при отсутствии ⁴¹KH₂⁺ в спектрах TOFSIMS, представленному и обсужденному в соответствующем разделе. Взятые совместно, TSITOFMS и TOFSIMS подтверждают изотопное избирательное связывание соединений водорода с увеличенной энергией связи.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрометрии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS) образца #1, приведены в табл. 38.

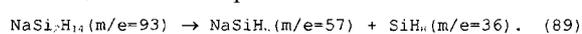
Таблица 38. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрометрии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS), образца #1

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
Si ₄ H ₁₁ O ₂	155	154,985	154,983615	0,0014
Si ₄ H ₁₅ O ₂	159	159,0024	159,014915	0,0125
NaSi ₃ H ₂₃ O	202	202,0657	202,049335	0,016
NaSi ₃ H ₂₆ O	205	205,0713	205,07281	0,001
Si ₆ H ₂₇ O	211	211,0591	211,06776	0,0087
Si ₇ H ₂₅	221	221,0480	221,034135	0,014
NaSi ₈ H ₃₄	281	281,0676	281,07129	0,0037
Si ₉ H ₄₁	293	293,1152	293,113195	0,002

Наблюдаются силаны. Пик Si₉H₄₁ (m/e=293), данный в табл.38, который представляет пик M+1, может диспергировать в SiH₈ и Si₈H₃₂ (m/e=256).



Большой пик m/e=36 наблюдается в квадратном масс-спектре. Пик принадлежит SiH₈. Пики дигидрино наблюдаются в XPS при 139,5 эВ, соответствующей H₂^{*}[n=1/3;2c'=√2a₀/3] 139,5 эВ, и при 63 эВ, соответствующей H₂^{*}[n=1/2;2c'=√2a₀/2] 62,3 эВ. Также наблюдаются пики кремния. Пики дигидрино принадлежат SiH₈ (например, Si {H₂^{*}[n=1/3;2c'=√2a₀/3]}₄). SiH₈ также наблюдается в случае образца #12 XPS. Область энергии связи 0-160 эВ обзорного рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS) образца #12 с первичными элементами и идентифицированными пиками дигидрино показана на фиг. 74. Возможность Pb или Zn в качестве источника пика 139,5 эВ исключена благодаря TOFSIMS. Никаких ликов свинца или цинка не наблюдается при пределе детектирования TOFSIMS, который имеет те же порядки амплитуд, что и XPS. Пик NaSi₂H₁₄ (m/e=93) наблюдается в TOFSIMS. Этот пик может оказаться соответствующим фрагментам NaSiH₆ (m/e=57) и SiH₈ (m/e=36). Эти фрагменты и подобные соединения известны в разделе "Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи масс-спектрометрии".



Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрометрии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS) образца #2, приведены в табл. 39.

Таблица 39. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS) образца #2

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
КН ₂ ^a	41	40,9747	40,97936	0,005
К ₂ ОН	95	94,9470	94,930155	0,017
КНКОН ₂	97	96,9458	96,945805	0,000
КН КНСО ₃	140	139,9307	139,9278	0,003
Силаны/силоксаны				
NaSiH ₆	57	56,9944	57,01368	0,019
Na ₂ SiH ₆	80	80,0087	80,00348	0,005
Si ₃ H ₁₁	151	150,9658	150,970725	0,005
Si ₃ H ₉ O	165	164,9414	164,949985	0,009
NaSi ₇ H ₁₂ O	247	246,8929	246,91712	0,024
Si ₉ H ₁₉ O ₂	303	302,9068	302,930865	0,024
Si ₁₂ H ₃₆ O ₁₂	564	563,9549	563,94378	0,011

^a Влияние ³⁹КН₂⁺ из ⁴¹К исключается путем сопоставления отношения ⁴¹К/³⁹К с отношением распространенности в природе (наблюдаемое = 25%, отношение распространенности в природе = $\frac{6,88}{93,1} = 7,4\%$).

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS) образца #2, приведены в табл.40.

Таблица 40. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) отрицательной масс-спектрографии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS), образца #2

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
Силаны/силоксаны				
NaSiH ₂	53	52,9800	52,98238	0,002

Результаты для положительной и отрицательной масс-спектрографии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS) образца #2, которые приведены в табл. 39 и 40, представляют результаты, полученные для образца #3.

Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS), образца #4, приведены в табл. 41.

Таблица 41. Соединения гидрино гидрида (m/e), обозначенные как исходные пики или соответствующие фрагменты (m/e) положительной масс-спектрографии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS), образца #4

Соединение гидрино гидрида или фрагмент	Номинальная масса (m/e)	Наблюдаемое m/e	Вычисленное m/e	Разность между наблюдаемым и вычисленным m/e
КН ₂ ^a	41	40,9747	40,97936	0,005

К ₂ ОН	95	94,9487	94,930155	0,019
КНКОН ₂	97	96,9459	96,945805	0,000
ИОН	144	143,9205	143,903135	0,017
Ю ₂ Н ₂	161	160,9198	160,90587	0,014
КН ₂	168	167,9368	167,87976	0,057
К(КЮ)КН	261	260,8203	260,794265	0,026

^a Влияние ³⁹КН₂⁺ из ⁴¹К исключается путем сопоставления отношения ⁴¹К/³⁹К с отношением распространенности в природе (наблюдаемое = 22%, отношение распространенности в природе = $\frac{6,88}{93,1} = 7,4\%$).

Результаты для положительной масс-спектрографии по временам пролета при электрораспылении-ионизации (ESITOFMS) образца #4, которые приведены в табл.41, представляют результаты, полученные для образца #5.

Спектры ESITOFMS экспериментальных образцов имеют большую интенсивность пика калия на вес, чем контрольные образцы из исходного материала. Увеличенное весовое процентное содержание калия относится к соединению гидрино гидрида калия КН_n n=1 до 5 (вес.% К>88%) как основной компоненте образца. Пик ⁴¹К каждого спектра ESITOFMS экспериментального образца значительно больше, чем предсказанный из изотопической распространенности в природе. Неорганический пик m/e=41 принадлежит КН₂⁺. Спектр ESITOFMS получен для контрольного образца карбоната калия и контрольного образца иодида калия, где каждый действует при 10-кратном весе материала в качестве экспериментальных образцов. Спектры показывают нормальное отношение ⁴¹К/³⁹К. Таким образом, насыщения детектора не возникает. Как дальнейшее подтверждение спектры повторены с масс-хроматограммами на сериях разбавлений (10X, 100X и 1000X) каждого экспериментального и контрольного образца.

Отношение ⁴¹К/³⁹К представляет константу как функция разбавления. Соответствие между образцом # ESITOFMS (таблица #) и образцом # TOFSIMS (таблица #) приведено в табл.42.

Таблица 42. Соответствие между образцом # ESITOFMS (таблица #) и образцом # TOFSIMS (таблица #)

Образец # ESITOFMS	Таблица # ESITOFMS	Образец # TOFSIMS	Таблица # TOFSIMS
2	39 & 40	1	13 & 14
3	39 & 40	8	22 & 23
4	41	9	24 & 25
5	41	10	26 & 27

Соединения гидрино гидрида идентифицированы обоими способами. ESITOFMS и TOFSIMS подтверждают и дополняют друг друга, а взятые вместе обеспечивают надежную поддержку соединений гидрино гидрида, как они здесь обозначены, таких как КН_n.

13.12. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (TGA/DTA)

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ является способом, который определяет динамическое

соотношение между температурой и массой образца. Масса образца регистрируется непрерывно, когда его температура линейно возрастает от окружающей до высокой температуры (например, 1000°C). Полученная термограмма обеспечивает как качественную, так и количественную информацию. Кривая производной термограммы (термический анализ по производной) дает дополнительную информацию, которая не определяется в термограмме, путем повышения чувствительности. Каждое соединение имеет уникальную термограмму и кривую производной. Новые скорости изменения веса как функция времени с линейным изменением температуры при сравнении с контрольным образцом являются обозначениями для соединений водорода с увеличенной энергией связи.

Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ является способом, при котором производится наблюдение за теплом, поглощенным или излученным химической системой, путем измерения разности температур между такой системой и инертным эталонным соединением, когда температуры обоих возрастают с постоянной скоростью. График зависимости между значениями температура/время и разностной температурой называется дифференциальной термограммой. Различные экзотермические и эндотермические процессы могут быть выведены из дифференциальной термограммы и это может использоваться при исследовании в качестве структуры соединения типа "отпечатки пальцев". Дифференциальный термический анализ также может быть использован для определения чистоты соединения (то есть того, что в образце присутствует смесь соединений).

13.12.1. Сбор и подготовка образца

Реакция для подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидрида, дается уравнением (8). Атомы гидрино, которые вступают в реакцию для образования ионов гидрино гидрида, могут быть получены при помощи реактора гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 , используемого при подготовке кристаллических образцов для TGA/DTA. Соединения гидрино гидрида очищаются от раствора, причем электролит K_2CO_3 подкислен с HNO_3 перед осаждением кристаллов на кристаллизационной чашке.

Образец #1. Эталон содержит 99,999% KNO_3 .

Образец #2. Образец готовится путем подкисления электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки BLP с HNO_3 и концентрирования подкисленного раствора до формирования желто-белых кристаллов при комнатной температуре. Также выполняются XPS (образец #5 XPS), масс-спектропия аналогичного образца (образец #3 электролитической ячейки масс-спектропии), TOFSIMS (образец #6 TOFSIMS) и TGA/DTA (образец #2 TGA/DTA).

13.12.2. Термогравиметрический анализ (TGA) и дифференциальный термический анализ (TDA)

Экспериментальные и контрольные образцы анализируются фирмой TA Instruments, New castle, DE. Инструментом является модель 2050TGA, V 5,3 В. Модулем является TGA 1000°C. Платиновый поддон используется для обращения с каждым образцом размером 3,5-3,75 г. Способом является TG-MS. Скорость нагревания составляет 10°C/мин. Несущим газом для масс-спектрометра (MS) является азотный газ при скорости 100 мл/мин. Скорость выборки составляет 2,0 с/часть.

13.12.3. Результаты и обсуждение

Пакетные результаты TGA для 1) эталона, содержащего 99,999% KNO_3 (образец #1 TGA/DTA), и 2) кристаллов из желто-белых кристаллов, которые сформированы на внешнем крае кристаллизационной чашки из подкисленного электролита электролитической ячейки K_2CO_3 Termacore (образец #2 TGA/DTA), показаны на фиг. 75. Показаны идентифицируемые пики каждого опыта TGA. Для контроля особенности наблюдаются при 656°C (65 мин) и 752°C (72,5 мин). Эти особенности также наблюдаются для образца #2. Кроме того, образец #2 содержит новые особенности при 465°C (45,5 ми), 708°C (68 мин) и 759°C (75 мин), которые показаны на фиг. 75.

Пакетированные результаты DTA для 1) эталона (образец #1 TGA/DTA) и 2) образца #2 TGA/DTA показаны на фиг. 76.

Показаны идентифицируемые пики каждого опыта DTA. Для контроля наблюдаются особенности при 136, 337, 723, 900 и 972°C. Особенности при 136 и 337°C также наблюдаются для образца #2. Однако для температур выше 333°C наблюдается новая дифференциальная термограмма для образца #2. Новые особенности возникают при 692, 854 и 957°C, что показано на фиг. 76.

Новые пики TGA и DTA без идентификации назначения соответствуют и идентифицируют соединения гидрино гидрида согласно изобретению.

13.13. Идентификация соединений гидрино гидрида при помощи спектроскопии ядерного магнитного резонанса ^{39}K

^{39}K NMR может различать то, что новое соединение калия присутствует как компонента смеси с известным соединением на основании различного химического сдвига нового соединения по отношению к известному. В случае, когда возникает обмен ^{39}K , химический сдвиг пика ^{39}K NMR будет наблюдаться промежуточным между сдвигами стандартного и интересующего соединений. Соединения гидрино гидрида наблюдаются такими способами, как XPS, масс-спектропия и TOFSIMS, как описано в соответствующих разделах. В случае электроли-

тической ячейки электролитом является чистый K_2CO_3 .

Таким образом, возможность использования ^{39}K NMR применяется для идентификации гидрино гидрида калия, образованного при работе реактора гидрида с электролитической ячейкой. Идентификация основана на химическом сдвиге ^{39}K NMR относительно сдвига исходного материала K_2CO_3 .

13.13.1. Сбор и подготовка образца

Реакция для подготовки соединений, содержащих ион гидрино гидрида калия, дается уравнениями (3-5) и уравнением (8). Атомы гидрино, которые вступают в реакцию для образования ионов гидрино гидрида, могут быть произведены реактором гидрида с электролитической ячейкой K_2CO_3 , используемым при подготовке кристаллических образцов для спектроскопии ^{39}K NMR. Соединения гидрино гидрида собираются непосредственно.

Образец #1. Образец готовится путем центрирования 300 см^3 электролита K_2CO_3 из электролитической ячейки VLP с использованием ротационного выпарного аппарата при $50^\circ C$ только до формирования осадения. Объем составляет около 50 см^3 . Добавляется дополнительный электролит при нагревании до $50^\circ C$ до исчезновения кристаллов. Затем кристаллы выращиваются в течение свыше трех недель за счет помещения насыщенного раствора в уплотненную колбу с круглым дном в течение трех недель при $25^\circ C$. Производительность составляет 1 г. Также выполняются XPS (образец #7 XPS), TOFSIMS (образец #8 TOFSIMS), рамановская спектроскопия (рамановский образец #4) и ESITOFMS (образец #3 ESITOFMS). Образец #2. Эталон содержит 99,999% K_2CO_3 .

13.13.2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса ^{39}K NMR

Образцы передаются к фирме Spectral Data Services, Champaign, Иллинойс. ^{39}K NMR выполняется в растворе D_2O на инструменте модели Testmag 360-1. Окончательное формирование импульсов обеспечивается от усилителя ATM (ATM-автономная система измерения параметров канала, прим. пер.). Частота ^{39}K NMR составляет 16,9543 МГц. Используется импульс 35 мкс, соответствующий длительности импульса 45° и задержке повторного цикла 1 с. Окно составляет +1 кГц. Число сканирований равно 100. Химические сдвиги соотносятся с $KBr(D_2)$ при 0,00 ppm. Смещение составляет -150,4 Гц.

13.13.3. Результаты и обсуждение

В спектрах образца #1 и образца #2 наблюдается одиночный интенсивный пик ^{39}K NMR. Результаты приведены в табл.43 с обозначениями пика. Химический сдвиг ^{39}K NMR наблюдается для образца #1 относительно исходного материала, образца #2, который существенно сопоставим с типовыми химическими сдвигами ^{39}K NMR. Присутствие одного пика в спектре образца #1 показывает, что возникает

обмен. Для обеспечения наблюдаемого сдвига пика представлено новое соединение калия. Химический сдвиг ^{39}K NMR соответствует и идентифицирует гидрино гидрид калия согласно изобретению. Обозначение соединения гидрино гидрида калия подтверждается XPS (образец #7 XPS), TOFSIMS (образец #8 TOFSIMS), рамановской спектроскопией (рамановский образец #4), масс-спектроскопией (фиг. 63) и ESITOFMS (образец #3 ESITOFMS).

Таблица 43. Пики ^{39}K NMR образцов #1 и #2 с их обозначениями

Номер образца	Сдвиг (ppm)	Обозначение
1	-0,80	K_2CO_3 , сдвинутый соединением гидрино гидрида калия
2	+1,24	K_2CO_3

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Соединение, содержащее, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, выбранную из группы, содержащей

(а) атом водорода, имеющий энергию связи примерно $13,6\text{ эВ}/(1/p)^2$, где p - целое число, больше 1;

(б) гидрид-ион (H^-) с увеличенной энергией связи, имеющий энергию (E) связи, равную

$$E = \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^3} - \frac{\pi \mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^3} \left(1 + \frac{2^2}{\left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^3} \right)$$

где $s=1/2$, π - пи, \hbar - постоянная Планка, деленная на 2π , μ_e - проницаемость вакуума, m_e - масса электрона, μ_e - приведенная масса электрона, a_0 - радиус Бора и e - элементарный заряд;

(с) разновидность водорода с увеличенной энергией связи $H_4^+(1/p)$;

(д) разновидность водорода с увеличенной энергией связи, $H_3^+(1/p)$, имеющий энергию связи примерно $22,6/(1/p)^2$ эВ, где p - целое;

(е) молекулу водорода с увеличенной энергией связи, имеющую энергию связи примерно $15,5/(1/p)^2$ эВ и

(ф) молекулярный ион водорода с энергией связи около $16,4/(1/p)^2$ эВ и, по крайней мере, один другой элемент.

2. Соединение по п.1, отличающееся тем, что разновидность водорода с увеличенной энергией связи выбрана из группы, содержащей H_n^- , H_n^+ и H_n^+ , где n - целое число от одного до трех.

3. Соединение по п.1, отличающееся тем, что разновидность водорода с увеличенной энергией связи выбрана из группы, содержащей гидрид-ион, имеющий энергию связи, большую примерно 0,8 эВ; атом водорода, имеющий энергию связи, большую примерно 13,6 эВ; молекулу водорода, имеющую первую энергию связи, большую примерно 15,5 эВ, и молеку-

лярный ион водорода, имеющий энергию связи, большую примерно 16,4 эВ.

4. Соединение по п.3, отличающееся тем, что разновидность водорода с увеличенной энергией связи представляет гидрид-ион, имеющий энергию связи около 3, 7, 11, 17, 23, 29, 36, 43, 49, 55, 61, 66, 69, 71 или 72 эВ.

5. Соединение по п.4, отличающееся тем, что разновидность водорода с увеличенной энергией связи представляет гидрид-ион, имеющий энергию связи

$$\text{Энергия связи} = \left[\frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[\frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi\mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^3} \right] \left(1 + \frac{2^2}{\left[\frac{1+\sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} \right)$$

где p - целое больше единицы, $s=1/2$, π - пи, \hbar - постоянная Планка, деленная на 2, μ_e - проницаемость вакуума, m_e - масса электрона, μ_e - приведенная масса электрона, a_0 - радиус Бора и e - элементарный заряд.

6. Соединение по п.1, отличающееся тем, что p равно от 2 до 200.

7. Соединение по п.1, которое имеет чистоту более 50 атомных процентов.

8. Соединение по п.7, которое имеет чистоту более 90 атомных процентов.

9. Соединение по п.8, которое имеет чистоту более 98 атомных процентов.

10. Соединение по п.1, отличающееся тем, что разновидность водорода с увеличенной энергией связи является отрицательно заряженной.

11. Соединение по п.10, содержащее, по меньшей мере, один катион.

12. Соединение по п.11, отличающееся тем, что катионом является протон, H_3^+ , $H_4^+(1/p)$, $H_3^+(1/p)$ или $H_2^*[2c'=2a_0/p]^+$.

13. Соединение по п.1, отличающееся тем, что, по крайней мере, один другой элемент представляет собой атом обычного водорода или обычную молекулу водорода.

14. Соединение по п.3, имеющее формулу, выбранную из группы формул, содержащей MH , MH_2 или M_2H_2 , где M - щелочной катион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

15. Соединение по п.3, имеющее формулу MH_n , где n - 1 или 2, M - щелочно-земельный катион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

16. Соединение по п.3, имеющее формулу MHX , где M - щелочной катион, X - нейтральный атом, молекула или одиночный отрицательно заряженный анион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

17. Соединение по п.3, имеющее формулу MHX , где M - щелочно-земельный катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион и

H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

18. Соединение по п.3, имеющее формулу MNX , где M - щелочно-земельный катион, X - двойной отрицательно заряженный анион и H - атом водорода с увеличенной энергией связи.

19. Соединение по п.3, имеющее формулу M_2NX , где M - щелочной катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

20. Соединение по п.1, имеющее формулу MH_n , где n - целое от 1 до 5, M - щелочной катион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

21. Соединение по п.1, имеющее формулу M_2H_n , где n - целое от 1 до 4, M - щелочно-земельный катион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

22. Соединение по п.1, имеющее формулу M_2XH_n , где n - целое от 1 до 3, M - щелочно-земельный катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

23. Соединение по п.1, имеющее формулу $M_2X_2H_n$, где n - 1 или 2, M - щелочно-земельный катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

24. Соединение по п.1, имеющее формулу M_2X_3H , где M - щелочно-земельный катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

25. Соединение по п.1, имеющее формулу M_2XH_n , где n - 1 или 2, M - щелочно-земельный катион, X - двойной отрицательно заряженный анион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

26. Соединение по п.3, имеющее формулу $M_2XX'H$, где M - щелочно-земельный катион, X - одиночный отрицательно заряженный анион, X' - двойной отрицательно заряженный анион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

27. Соединение по п.1, имеющее формулу $MM'H_n$, где n - целое от 1 до 3, M - щелочно-земельный катион, M' - катион щелочного металла и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

28. Соединение по п.1, имеющее формулу $MM'XH_n$, где n - 1 или 2, M - щелочно-

земельный катион, M' - катион щелочного металла, X - одиночный отрицательно заряженный анион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

29. Соединение по п.3, имеющее формулу $MM'XH_n$, где M - щелочно-земельный катион, M' - катион щелочного металла, X - двойной отрицательно заряженный анион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

30. Соединение по п.3, имеющее формулу $MM'X'X'H_n$, где M - щелочно-земельный катион, M' - катион щелочного металла, X и X' - одиночный отрицательно заряженный анион и H выбран из группы, содержащей гидрид-ион с увеличенной энергией связи и атом водорода с увеличенной энергией связи.

31. Соединение по п.1, имеющее формулу H_nS , где n - 1 или 2 и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

32. Соединение по п.1, имеющее формулу $MXX'H_n$, где n - целое от 1 до 5, M - щелочь или щелочно-земельный катион, X - одиночный или двойной отрицательно заряженный анион, X' выбран из группы, содержащей Si , Al , Ni , переходный элемент, внутренний переходный элемент и редкоземельный элемент, и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

33. Соединение по п.1, имеющее формулу $MAIH_n$, где n - целое от 1 до 6, M - щелочь или щелочно-земельный катион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

34. Соединение по п.1, имеющее формулу MH_n , где n - целое от 1 до 6, M выбран из группы, содержащей переходный элемент, внутренний переходный элемент, редкоземельный элемент и Ni , и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

35. Соединение по п.1, имеющее формулу $MNiH_n$, где n - целое от 1 до 6, M выбран из группы, содержащей катион щелочи, щелочно-земельный катион, кремний или алюминий, и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

36. Соединение по п.1, имеющее формулу MXH_n , где n - целое от 1 до 6, M выбран из группы, содержащей катион щелочи, щелочно-земельный катион, кремний и алюминий, X выбран из группы, содержащей переходный элемент, внутренний переходный элемент или катион редкоземельного элемента, и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

37. Соединение по п.1 или 2, имеющее формулу $MXAIX'H_n$, где n - 1 или 2, M - щелочь

или щелочно-земельный катион, X и X' - либо одиночный отрицательно заряженный анион, либо двойной отрицательно заряженный анион и водород, представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

38. Соединение по п.1, имеющее формулу TiH_n , где n - целое от 1 до 4 и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

39. Соединение по п.1, имеющее формулу Al_2H_n , где n - целое от 1 до 4 и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

40. Соединение по пп.16, 17, 18, 22, 23, 24, 26, 28, 30, 32 или 37, отличающееся тем, что одиночный отрицательно заряженный анион выбран из группы, содержащей ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода и ион нитрата.

41. Соединение по пп.18, 25, 26, 29, 32 или 37, отличающееся тем, что двойной отрицательно заряженный анион выбран из группы, содержащей ион карбоната, окись и ион сульфата.

42. Соединение по п.1, имеющее формулу $[KH_mKCO_3]_n^+$, где m и n - целое число и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

43. Соединение по п.1, имеющее формулу $[KH_mKNO_3]_n^+ nX^-$, где m и n - каждое целое, X^- - одиночный отрицательно заряженный анион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

44. Соединение по п.1, имеющее формулу $[KHKNO_3]_n$, где n - целое и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

45. Соединение по п.1, имеющее формулу $[KHKOH]_n$, где n - целое и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

46. Соединение по п.1, имеющее формулу $[MH_mM'X]_n$, где m и n - целое число, M и M' - щелочь или щелочно-земельный катион, X - одиночный или двойной отрицательно заряженный анион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

47. Соединение по п.1, имеющее формулу $[MH_mM'X']_n^+ nX^-$, где m и n - целое число, M и M' - щелочь или щелочно-земельный катион, X и X' - одиночный или двойной отрицательно заряженный анион и водород представлен, по меньшей мере, одной разновидностью водорода с увеличенной энергией связи.

48. Соединение по пп.43, 46 или 47, отличающееся тем, что одиночный отрицательно заряженный анион выбран из группы, содержащей ион галогена, ион гидроокиси, ион карбоната водорода и ион нитрата.

ристики соответствующего обычного соединения, в котором содержание водорода представлено только обычным водородом, причем наблюдаемая характеристика зависит от разновидности водорода с увеличенной энергией связи.

77. Соединение по п.76, отличающееся тем, что наблюдаемая характеристика является, по меньшей мере, одной из группы, содержащей стехиометрическую характеристику, характеристику термостабильности и характеристику реакционной способности.

78. Способ приготовления соединения по п.1, содержащего, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, выбранную из группы, содержащей

(а) атом водорода, имеющий энергию связи примерно $13,6 \text{ эВ}/(1/p)^2$, где p - целое число больше 1;

(б) гидрид-ион (H^-) с увеличенной энергией связи, имеющий энергию (E) связи примерно

$$E = \frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi \mu_e e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^2} \left(1 + \left[\frac{2^2}{1 + \sqrt{s(s+1)}} \right]^2 \right)$$

где $s=1/2$, π - пи, \hbar - постоянная Планка, деленная на 2π , μ_e - проницаемость вакуума, m_e - масса электрона, μ_e - приведенная масса электрона, a_0 - радиус Бора и e - элементарный заряд;

(с) разновидность водорода с увеличенной энергией связи $H_4^+(1/p)$;

(д) молекулярный ион разновидности водорода с увеличенной энергией связи, $H_3^+(1/p)$, имеющий энергию связи примерно $22,6/(1/p)^2$ эВ, где p - целое;

(е) молекулу водорода с увеличенной энергией связи, имеющую энергию связи примерно $15,5/(1/p)^2$ эВ; и

(ф) молекулярный ион водорода с энергией связи около $16,4/(1/p)^2$ эВ и,

по меньшей мере, один другой элемент, заключающийся в

(а) реагировании атомарного водорода с катализатором, имеющим чистую энтальпию реакции, по меньшей мере, $m/2 \times 27$ эВ, где m - целое, для получения атомарного водорода, имеющего энергию связи около $13,6 \text{ эВ}/(1/p)^2$, где p - целое число больше 1,

(б) реагировании полученного атомарного водорода с электроном для получения гидрид-иона, имеющего энергию связи более 0,8 эВ, и

(с) реагировании полученного гидрид-иона с одним или более катионами.

79. Способ по п.78, отличающийся тем, что m равно от 2 до 400, а p равно от 2 до 200.

80. Способ приготовления молекул водорода с увеличенной энергией связи, заключающийся в реагировании протонов с соединением, содержащим ион гидрида с увеличенной энергией связи.

81. Способ приготовления молекул водорода с увеличенной энергией связи, заключаю-

щийся в термическом или химическом разложении соединения, содержащего ион гидрида с увеличенной энергией связи.

82. Способ по п.78, отличающийся тем, что этап (б) осуществляют в электролитической ячейке, имеющей катод и восстанавливающий реагент для восстановления полученного атомарного водорода, и этап (б) включает контактирование полученного атомарного водорода с катодом или восстанавливающим реагентом.

83. Способ по п.78, отличающийся тем, что этап (б) осуществляют в газовой ячейке, содержащей восстанавливающий реагент для восстановления полученного атомарного водорода, и этап (б) включает контактирование полученного атомарного водорода с восстанавливающим реагентом.

84. Способ по п.78, отличающийся тем, что этап (б) осуществляют в газоразрядной ячейке, имеющей катод, плазменные электроны и восстанавливающий реагент, и этап (б) включает контактирование полученного атомарного водорода с катодом, восстанавливающим реагентом или плазменными электронами.

85. Способ по пп.82, 83 или 84, отличающийся тем, что восстанавливающий реагент выбирают из группы, содержащей материал ячейки, компоненты ячейки или восстановитель, внешний по отношению к действию ячейки.

86. Способ по п.78, отличающийся тем, что этап (с) осуществляют в электролитической ячейке и катионом является окисленная разновидность материала катода или анода ячейки, катион добавленного восстановителя, внешнего к ячейке, или катион электролита в ячейке.

87. Способ по п.86, отличающийся тем, что катионом электролита является катион катализатора.

88. Способ по п.78, отличающийся тем, что этап (с) осуществляют в газовой ячейке и катионом является окисленная разновидность материала ячейки, катион материала диссоциации молекулярного водорода, который производит молекулярный водород в ячейке, катион добавленного восстановителя, внешнего к ячейке, или катион катализатора в ячейке.

89. Способ по п.78, отличающийся тем, что этап (с) осуществляют в газоразрядной ячейке и катионом является окисленная разновидность материала катода или анода ячейки, катион добавленного восстановителя, внешнего к ячейке, или катион катализатора в ячейке.

90. Способ по п.78, отличающийся тем, что этап (с) осуществляют в ячейке с плазменной горелкой и катионом является окисленная разновидность материала катода или анода ячейки, катион добавленного восстановителя, внешнего к ячейке, или катион катализатора в ячейке.

91. Соединение, содержащее, по меньшей мере, один гидрид-ион с энергией связи примерно 0,65 эВ и, по меньшей мере, один другой элемент.

92. Способ приготовления соединения водорода с увеличенной энергией связи, содержащего гидрид-ион, имеющий энергию связи около 0,65 эВ, включающий следующие этапы: подачу атомов водорода с увеличенной энергией связи; осуществление реакции атомов водорода с первым восстановителем, тем самым образуя, по меньшей мере, один стабильный гидрид-ион, имеющий энергию связи более 0,8 эВ, и, по меньшей мере, один неактивный атомарный водород; сбор неактивного атомарного водорода и осуществление реакции неактивного атомарного водорода со вторым восстановителем, тем самым образуя стабильные гидрид-ионы, имеющие энергию связи около 0,65 эВ; и осуществление реакции полученного гидрид-иона с одним или более катионом, тем самым получая упомянутое соединение.

93. Способ по п.92, отличающийся тем, что первый восстановитель имеет высокий выход или положительную свободную энергию реакции с неактивным атомарным водородом.

94. Способ по п.92, отличающийся тем, что первым восстановителем является металл, отличный от щелочного или щелочно-земельного металла.

95. Способ по п.94, отличающийся тем, что металлом является вольфрам.

96. Способ по п.92, отличающийся тем, что второй восстановитель содержит щелочной металл или щелочно-земельный металл.

97. Способ по п.92, отличающийся тем, что второй восстановитель содержит плазму.

98. Реактор для приготовления соединения, содержащего, по меньшей мере, одну разновидность водорода с увеличенной энергией связи, выбранную из группы, содержащей

(а) атом водорода, имеющий энергию связи примерно $13,6 \text{ эВ}/(1/p)^2$, где p - целое число больше 1;

(б) гидрид-ион (H) с увеличенной энергией связи, имеющий энергию связи примерно

$$\frac{\hbar^2 \sqrt{s(s+1)}}{8\mu_e a_0^2 \left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} - \frac{\pi \mu_0 e^2 \hbar^2}{m_e^2 a_0^3} \left(1 + \frac{2^2}{\left[\frac{1 + \sqrt{s(s+1)}}{p} \right]^2} \right)$$

где $s=1/2$, π - пи, \hbar - постоянная Планка, деленная на 2π , μ_0 - проницаемость вакуума, m_e - масса электрона, μ_e - приведенная масса электрона, a_0 - радиус Бора и e - элементарный заряд;

(с) разновидность водорода с увеличенной энергией связи $\text{H}_4^+(1/p)$;

(d) молекулярный ион разновидности водорода с увеличенной энергией связи, $\text{H}_3^+(1/p)$, имеющий энергию связи примерно $22,6/(1/p)$ эВ, где p - целое;

(е) молекулу водорода с увеличенной энергией связи, имеющую энергию связи примерно $15,5/(1/p)^2$ эВ; и

(f) молекулярный ион водорода с энергией связи около $16,4/(1/p)^2$ эВ и, по меньшей мере, один другой элемент,

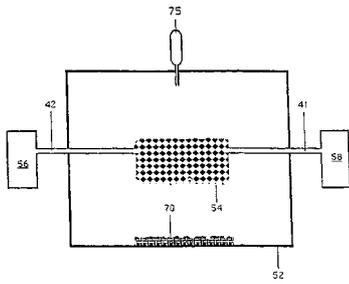
причем указанный реактор содержит сосуд, заключающий в себе источник электронов и источник атомов водорода с увеличенной энергией связи, имеющих энергию связи около $13,6 \text{ эВ}/(1/p)^2$, где p - целое число больше 1, тем самым электроны от источника электронов реагируют с атомами водорода с увеличенной энергией связи от упомянутого источника в сосуде, образуя упомянутые соединения.

99. Реактор по п.98, отличающийся тем, что разновидность водорода с увеличенной энергией связи представляет гидрид-ион, имеющий энергию связи, большую примерно 0,8 эВ.

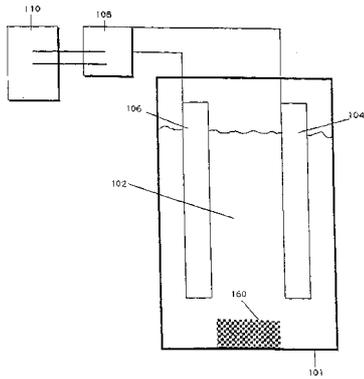
100. Реактор по п.98 или 99, отличающийся тем, что источником атомов водорода с увеличенной энергией связи является ячейка катализа водорода, выбранная из группы, содержащей электролитическую ячейку, газовую ячейку, газоразрядную ячейку и ячейку с плазменной горелкой.

101. Реактор по п.100, отличающийся тем, что ячейка катализа водорода содержит второй сосуд, заключающий в себе источник атомарного водорода; по меньшей мере, один из твердого, расплавленного, жидкого или газообразного катализатора, имеющего чистую энтальпию реакции, по меньшей мере, $m/2 \times 27$ эВ, где m - целое число, тем самым атомы водорода реагируют с катализатором во втором сосуде, образуя атом водорода, имеющий энергию связи около $13,6 \text{ эВ}/(1/p)^2$, где p - целое число больше 1.

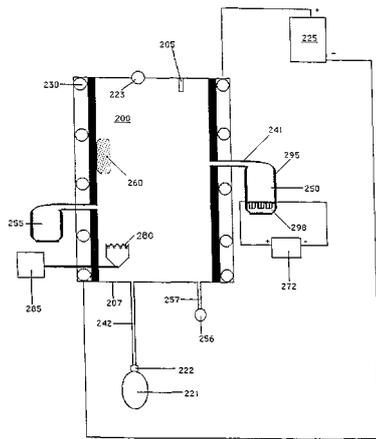
102. Электролитическая батарея, содержащая катод и катодное пространство, имеющее в качестве окислителя соединение по п.1 и, по меньшей мере, один другой элемент, анод и анодное пространство, имеющее восстановитель, и солевой мостик, образующий цепь между катодным пространством и анодным пространством.



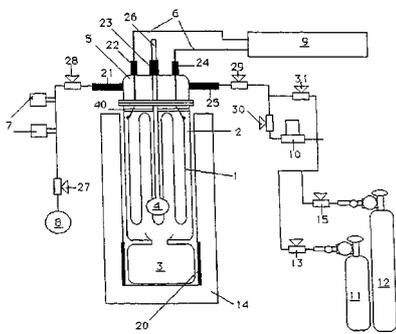
Фиг. 1



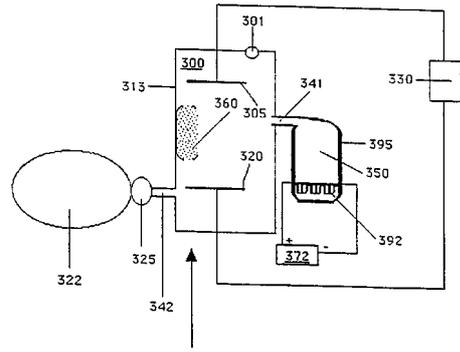
Фиг. 2



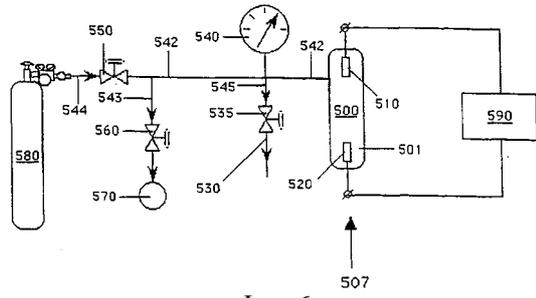
Фиг. 3



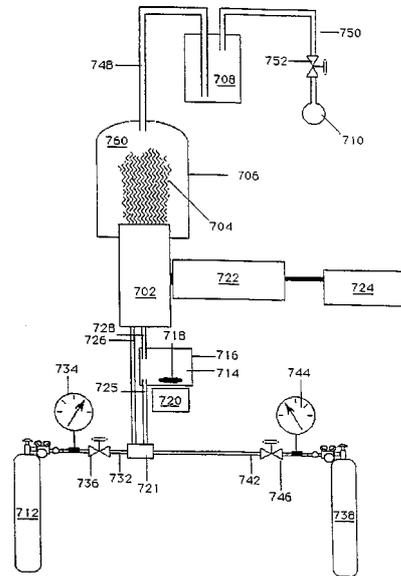
Фиг. 4



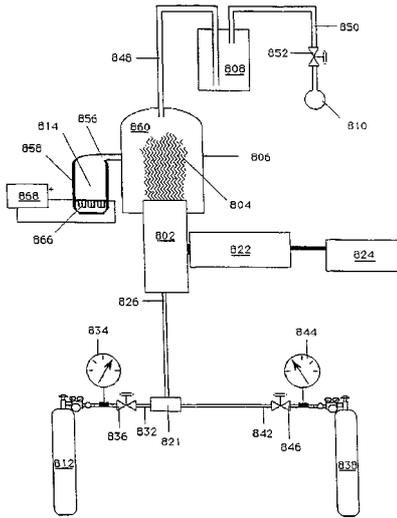
Фиг. 5



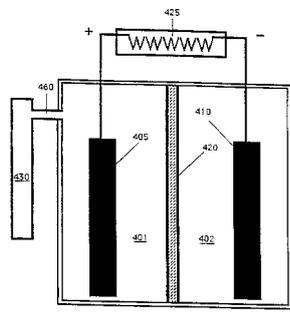
Фиг. 6



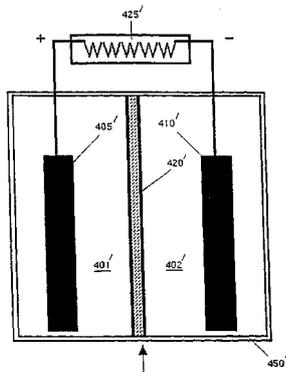
Фиг. 7



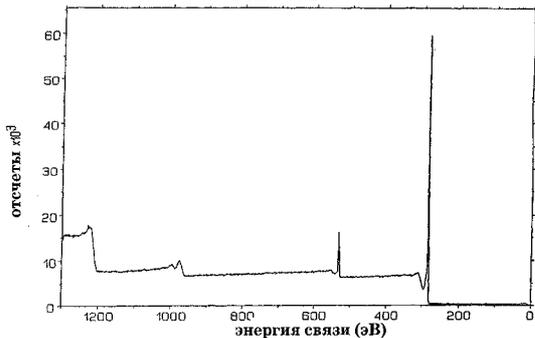
Фиг. 8



Фиг. 9

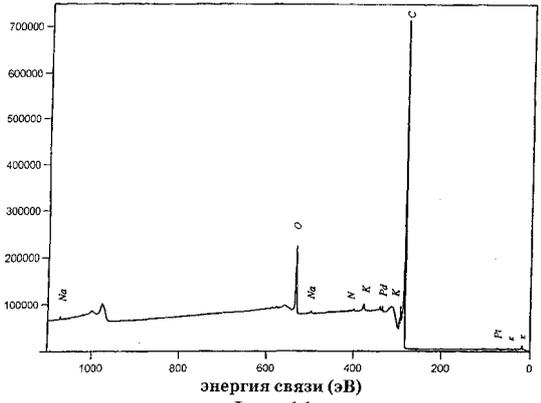


Фиг. 9А



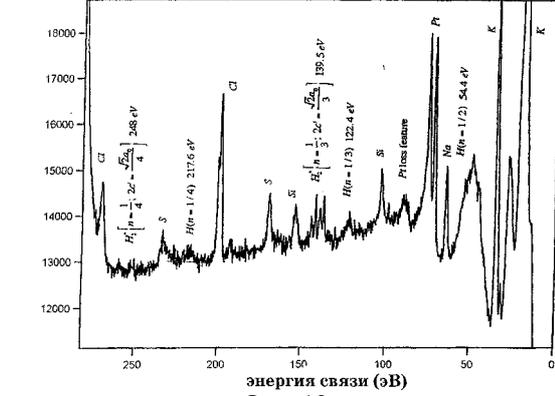
Фиг. 10

отсчеты



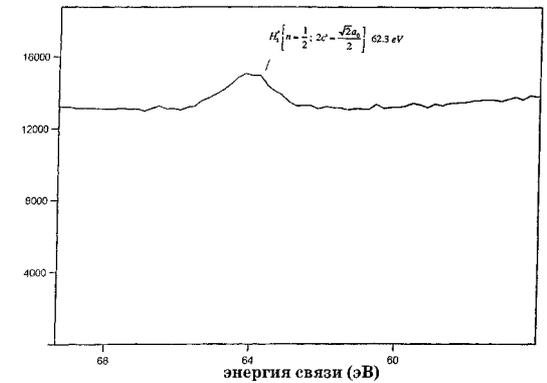
Фиг. 11

отсчеты



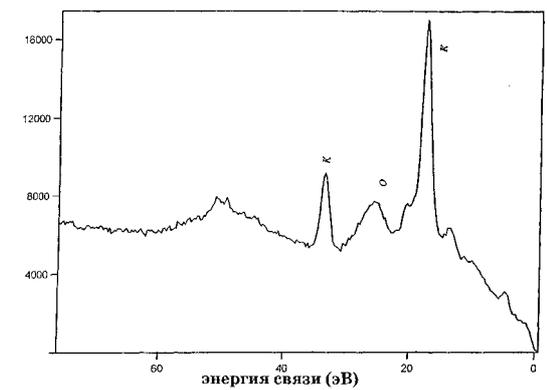
Фиг. 12

отсчеты

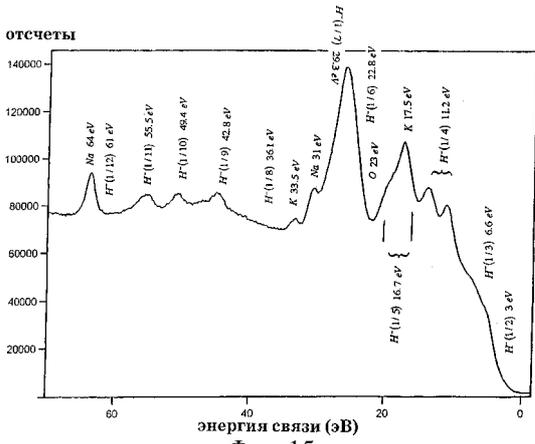


Фиг. 13

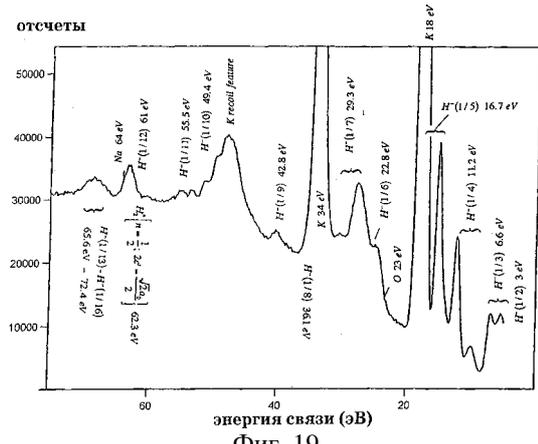
отсчеты



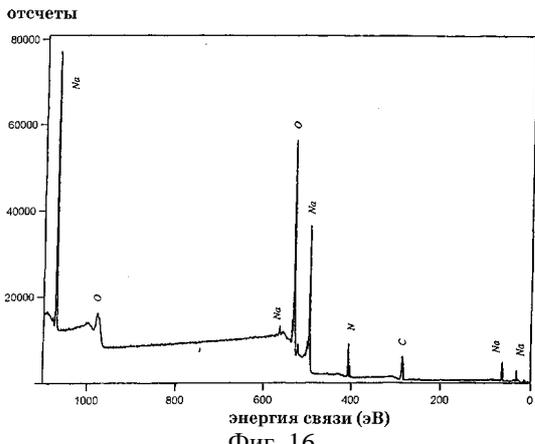
Фиг. 14



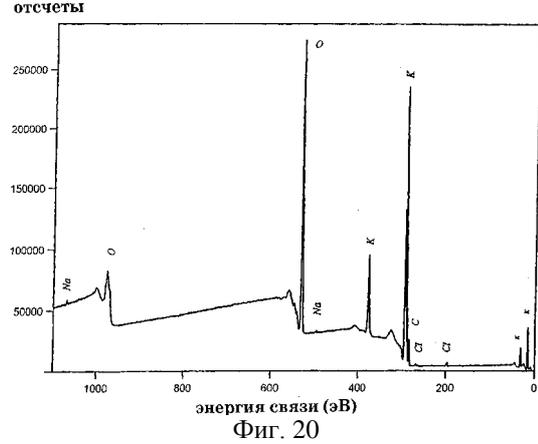
Фиг. 15



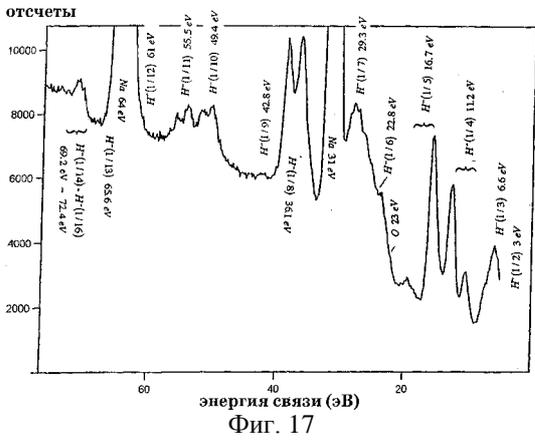
Фиг. 19



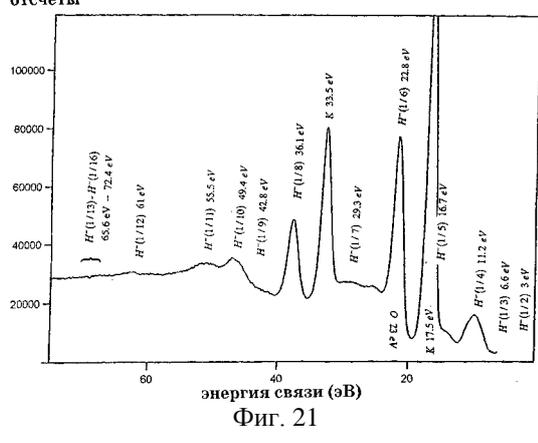
Фиг. 16



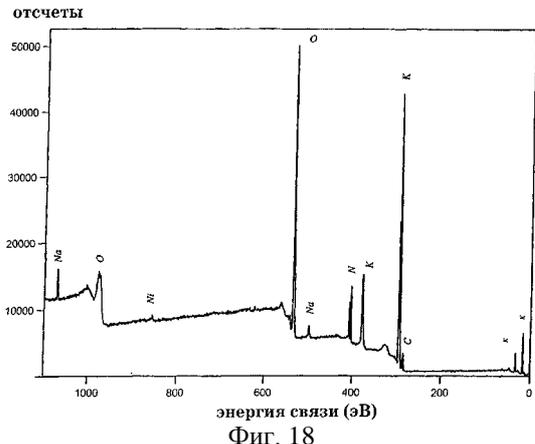
Фиг. 20



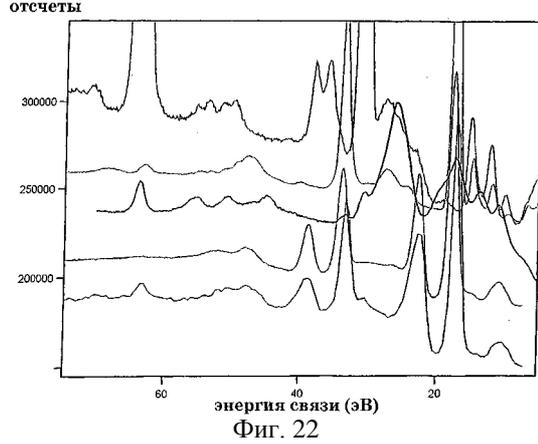
Фиг. 17



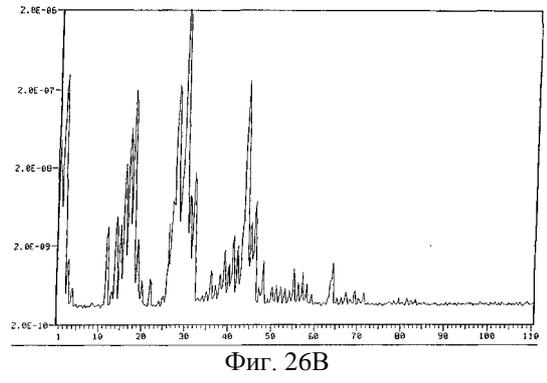
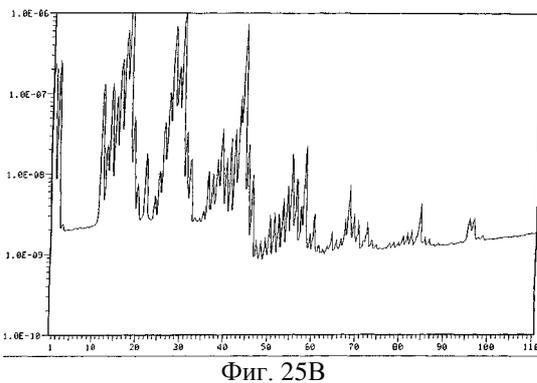
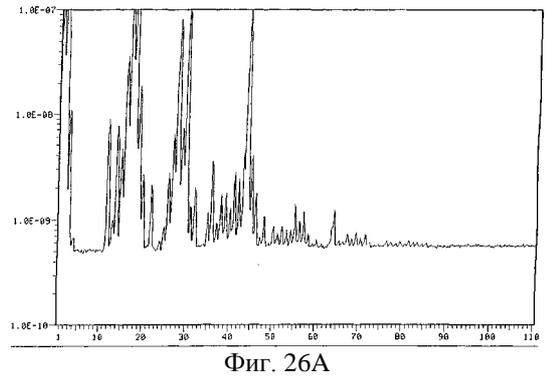
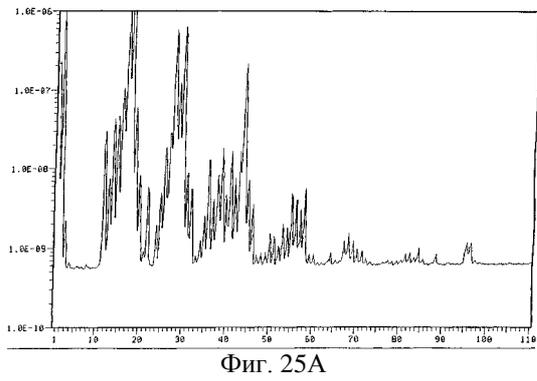
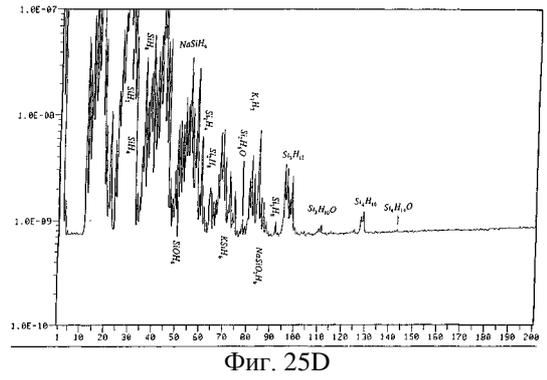
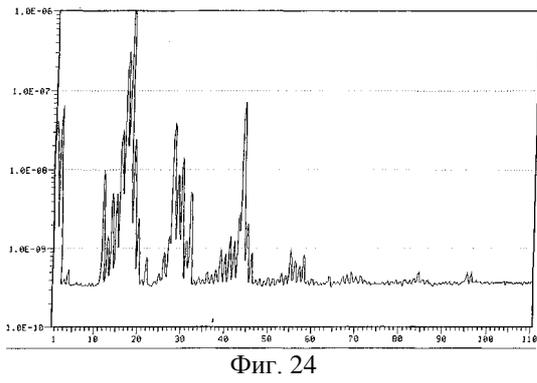
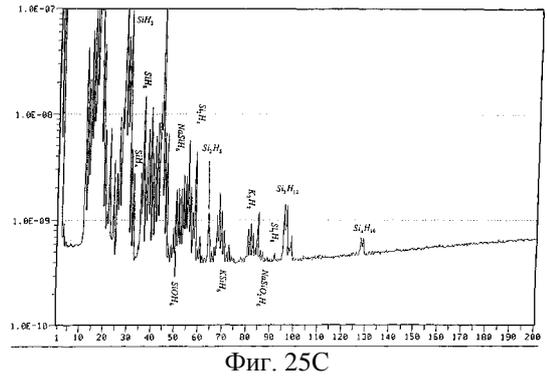
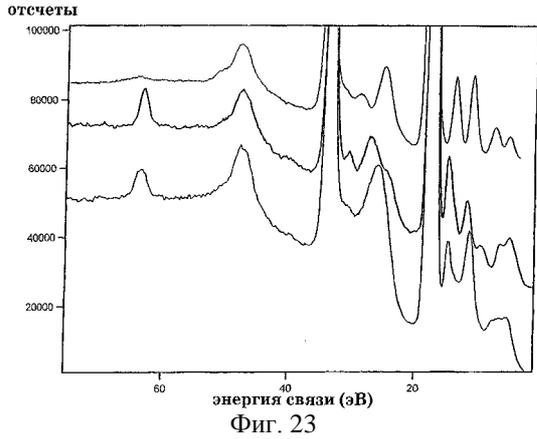
Фиг. 21

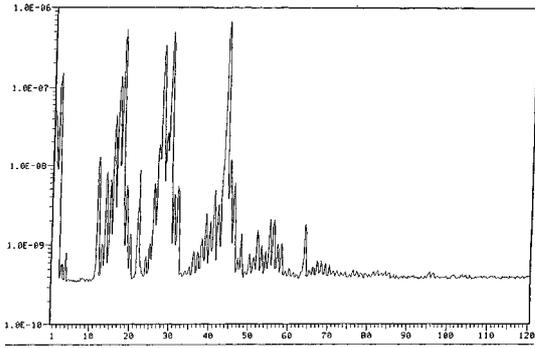


Фиг. 18

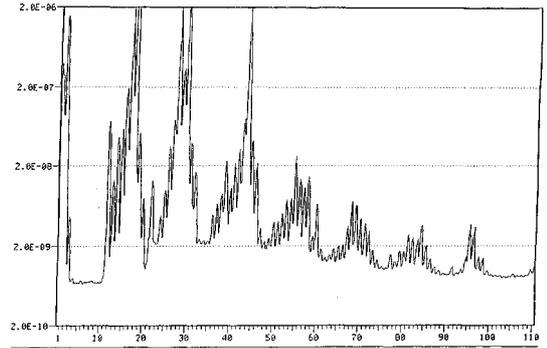


Фиг. 22

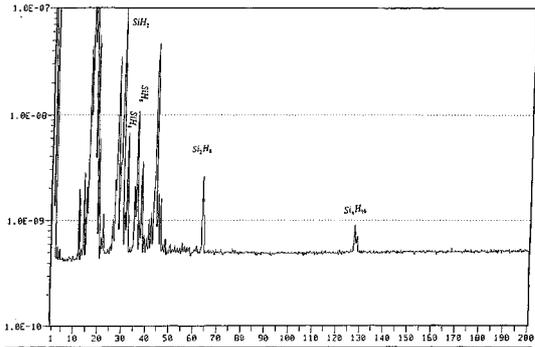




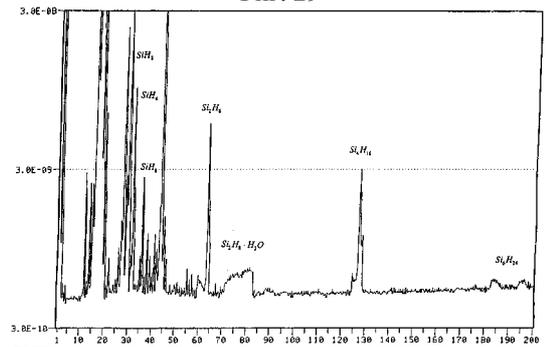
Фиг. 26С



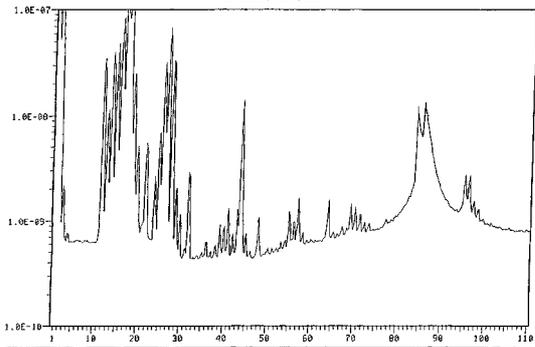
Фиг. 29



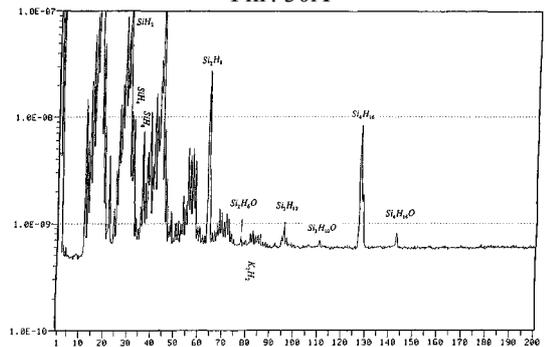
Фиг. 26D



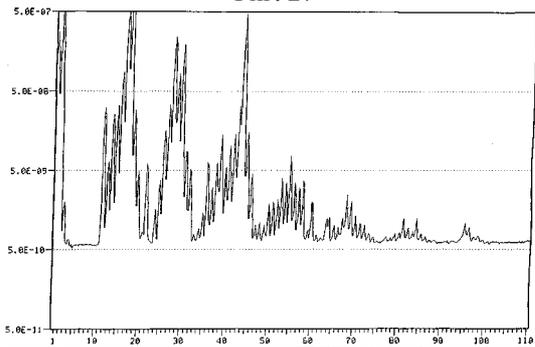
Фиг. 30А



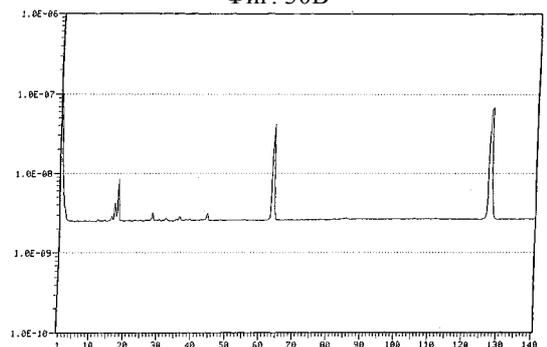
Фиг. 27



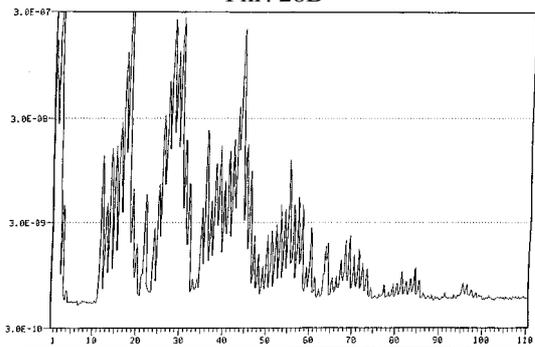
Фиг. 30В



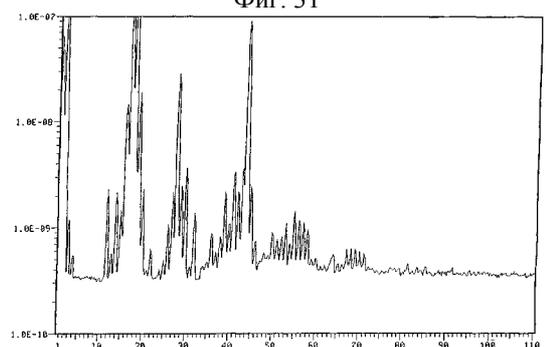
Фиг. 28В



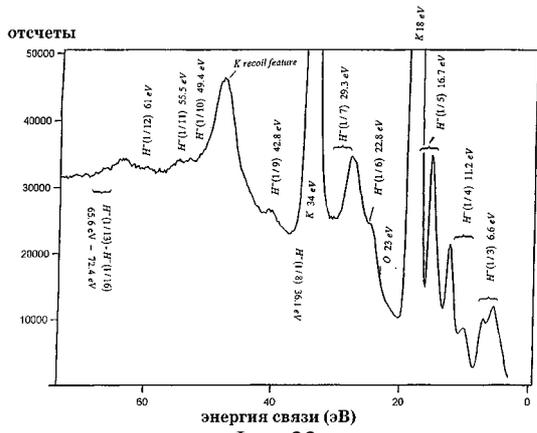
Фиг. 31



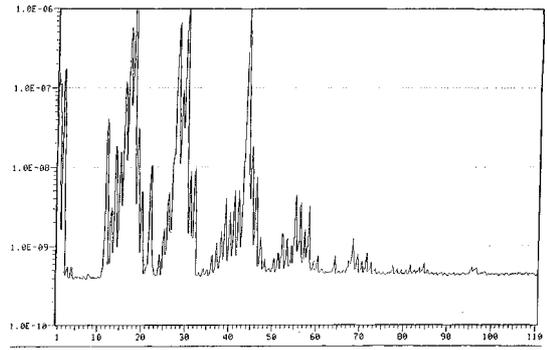
Фиг. 28А



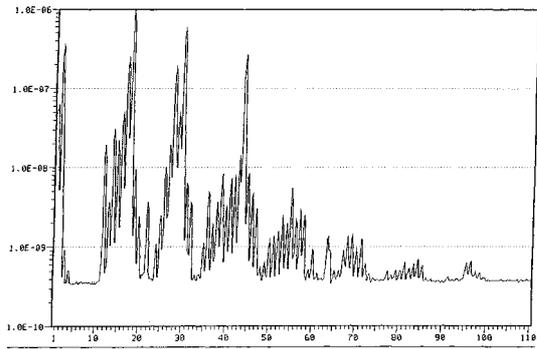
Фиг. 32



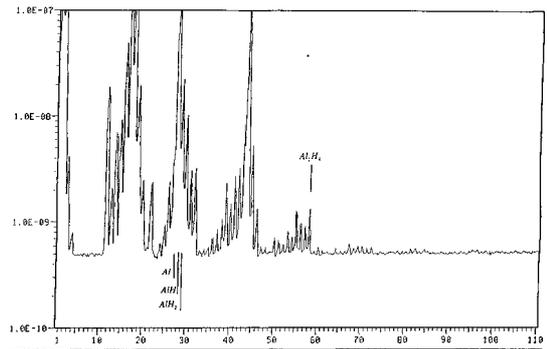
Фиг. 33



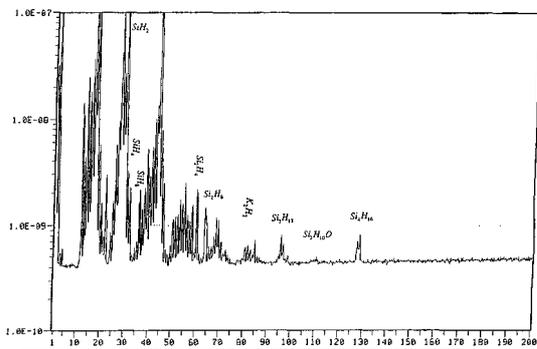
Фиг. 35



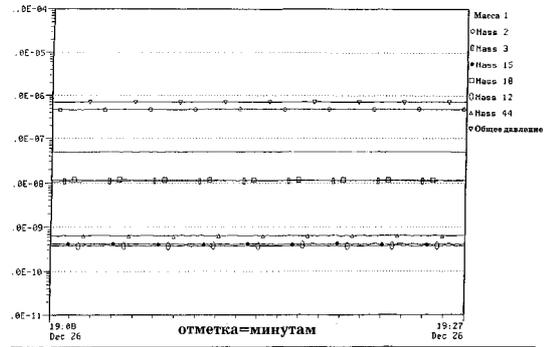
Фиг. 34А



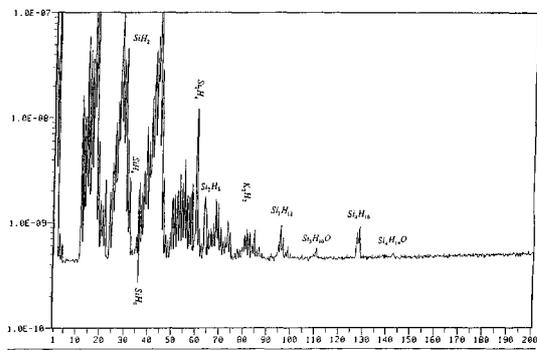
Фиг. 36



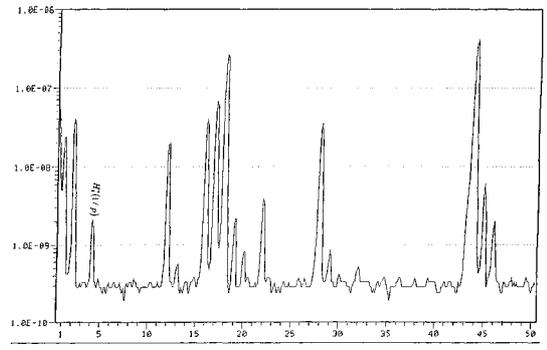
Фиг. 34В



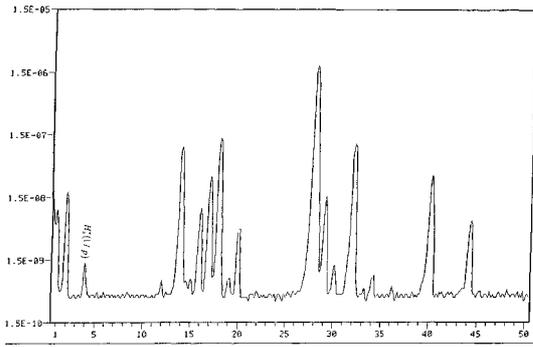
Фиг. 37



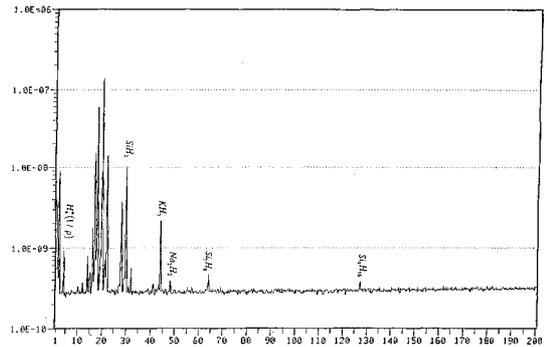
Фиг. 34С



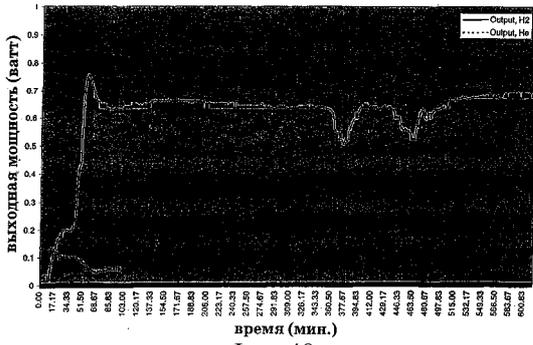
Фиг. 38



Фиг. 39



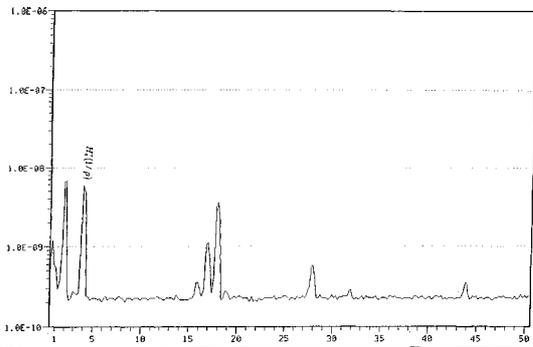
Фиг. 42



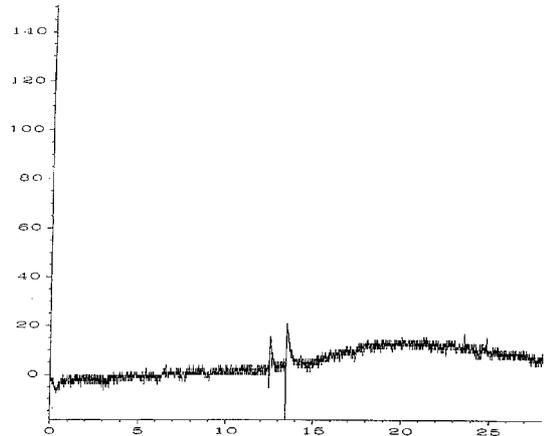
Фиг. 40



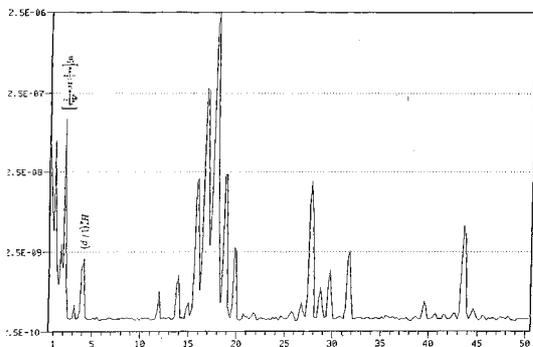
Фиг. 43



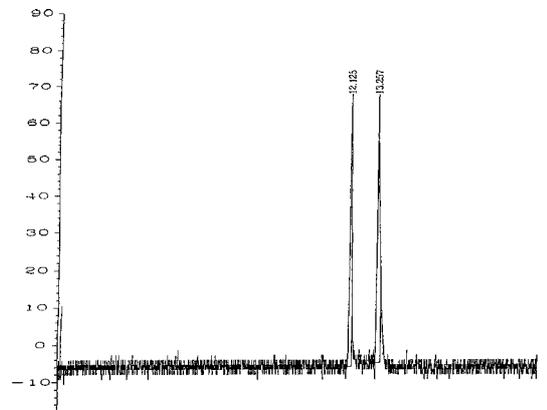
Фиг. 41А



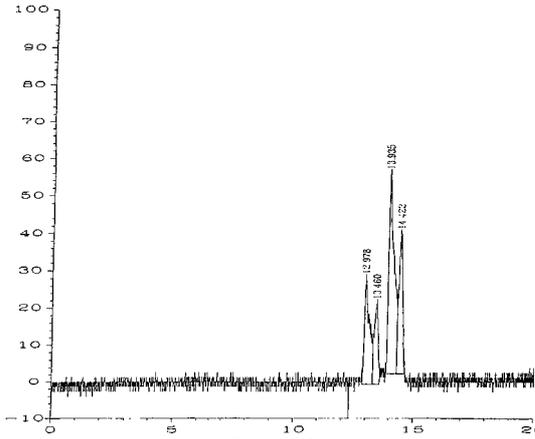
Фиг. 44



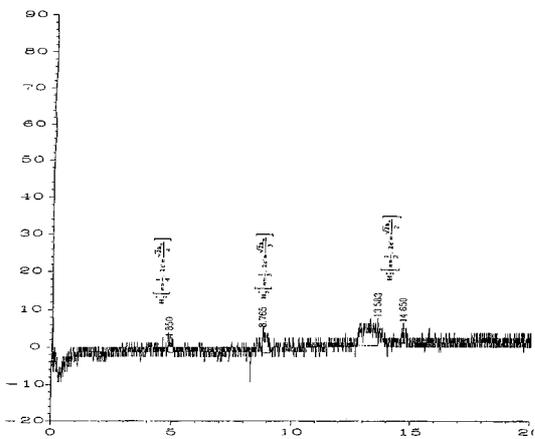
Фиг. 41В



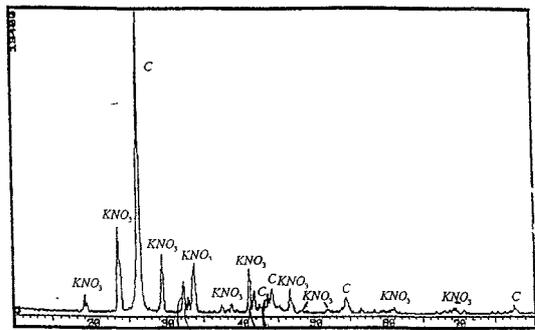
Фиг. 45



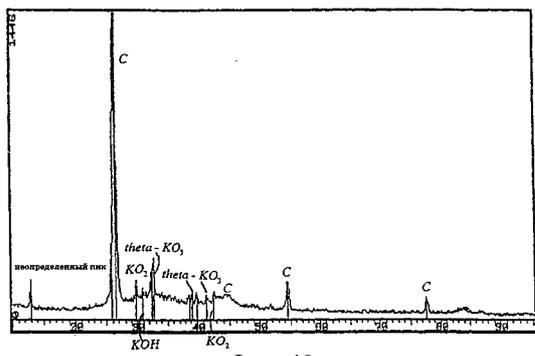
Фиг. 46



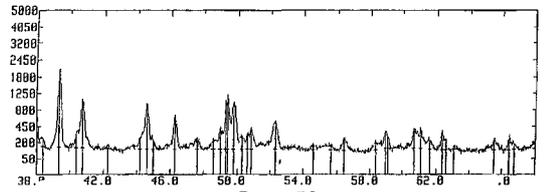
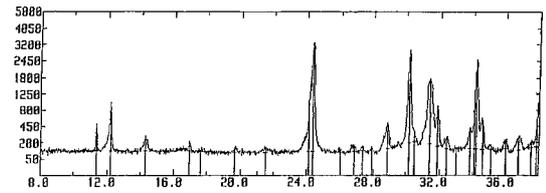
Фиг. 47



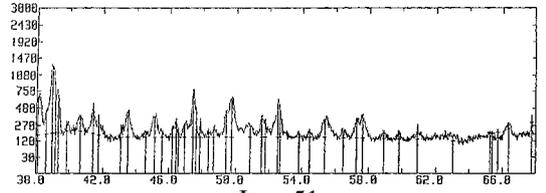
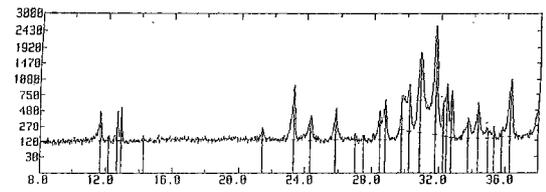
Фиг. 48



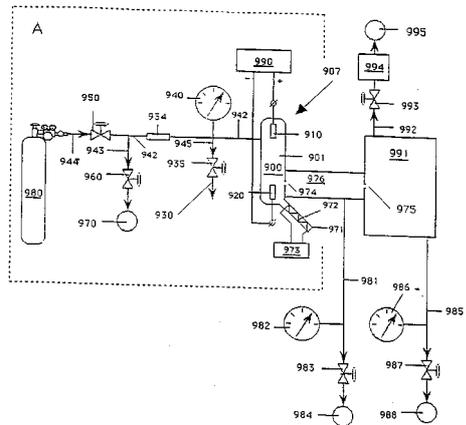
Фиг. 49



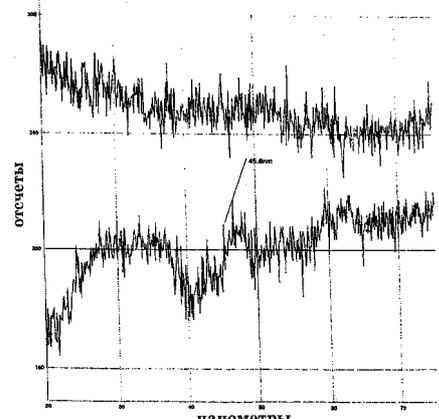
Фиг. 50



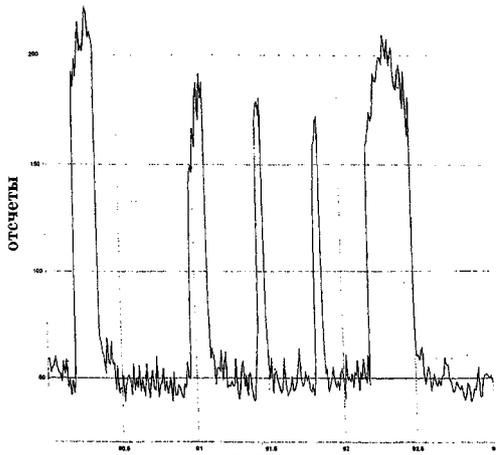
Фиг. 51



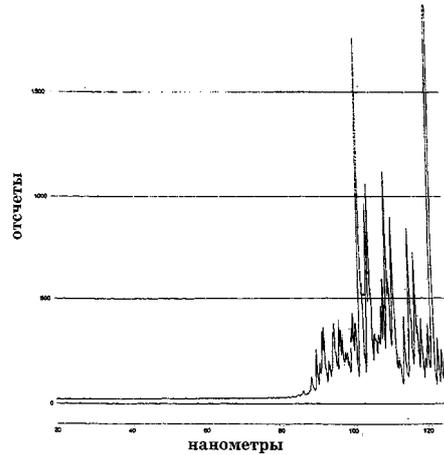
Фиг. 52



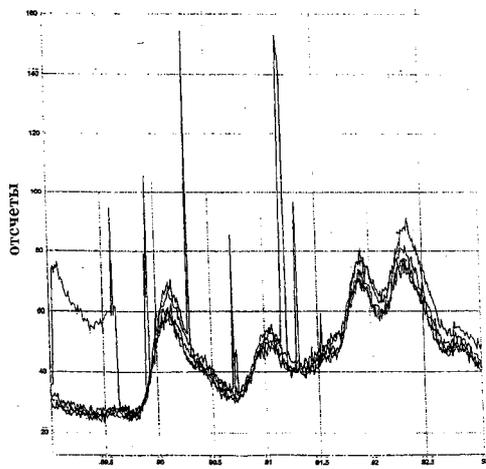
Фиг. 53



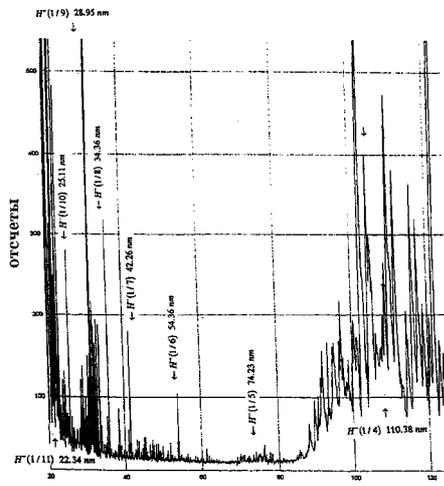
нанометры
Фиг. 54



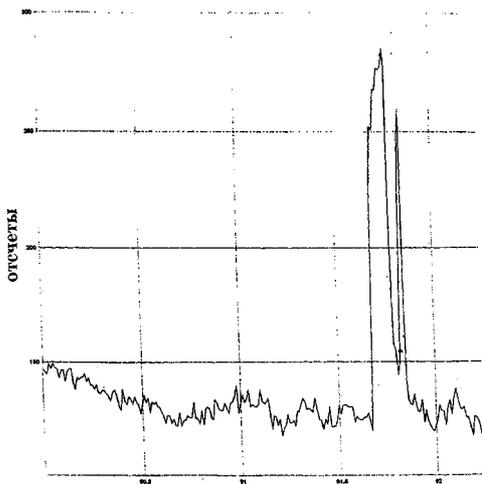
нанометры
Фиг. 57



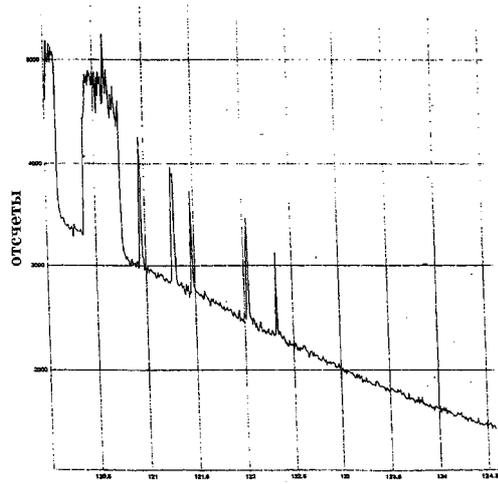
нанометры
Фиг. 55



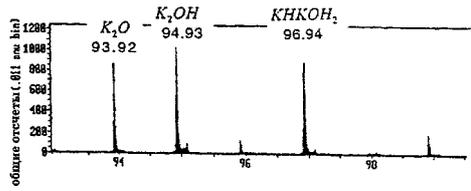
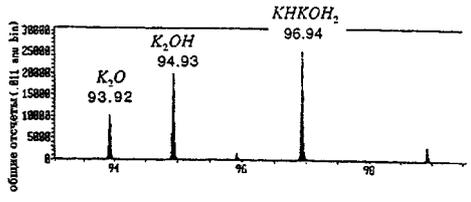
нанометры
Фиг. 58



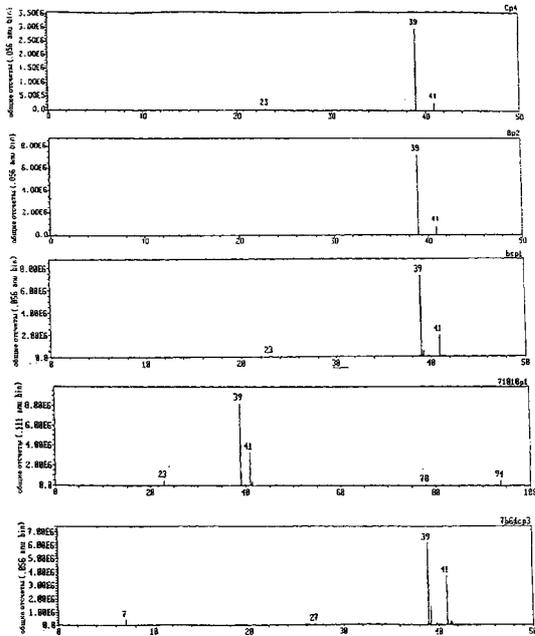
нанометры
Фиг. 56



нанометры
Фиг. 59

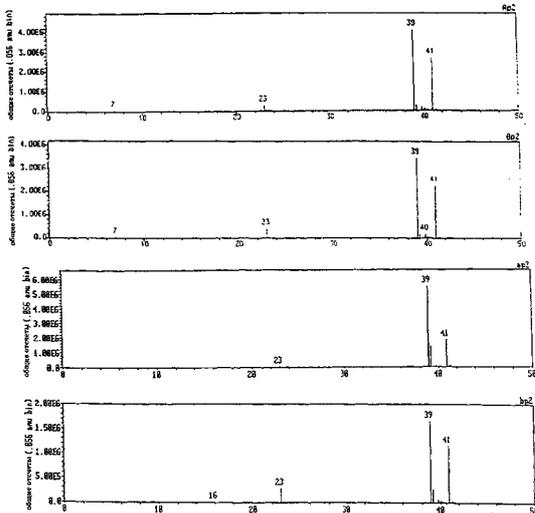


Фиг. 60

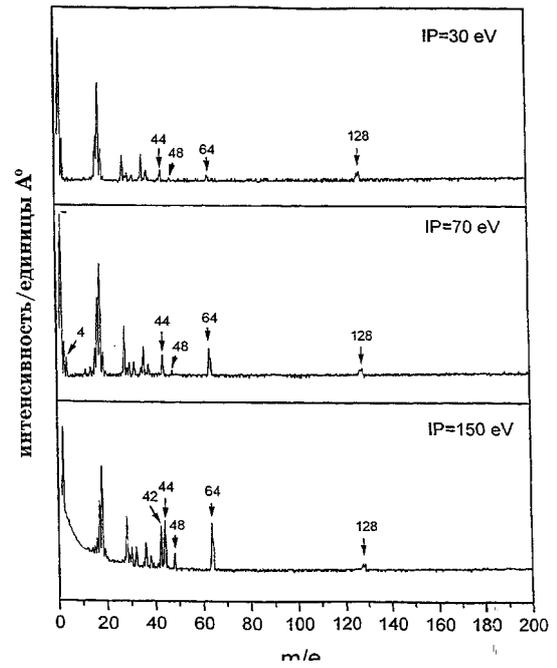


Фиг.

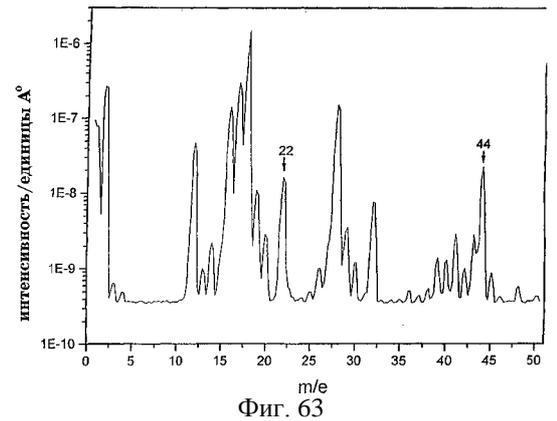
61A



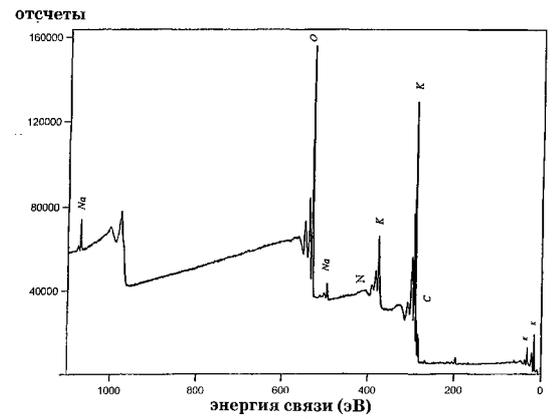
Фиг. 61B



Фиг. 62

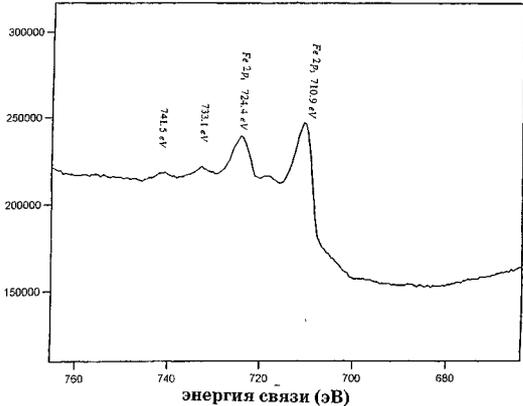


Фиг. 63

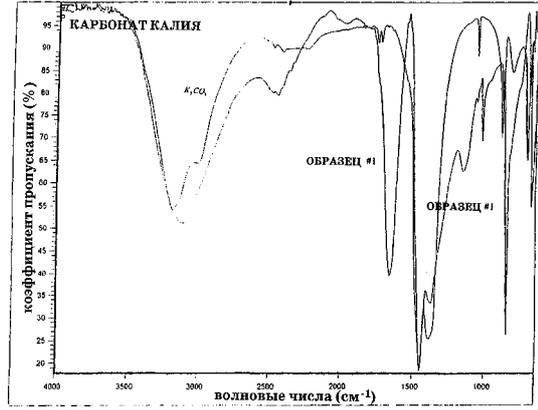


Фиг. 64

отсчеты

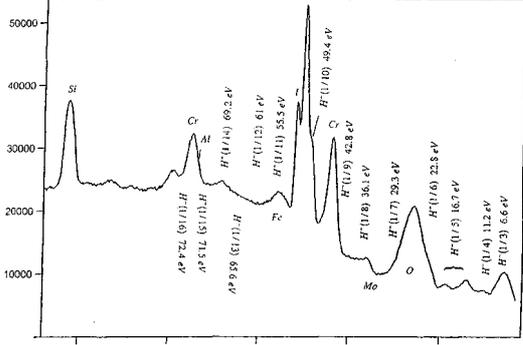


энергия связи (эВ)
Фиг. 65

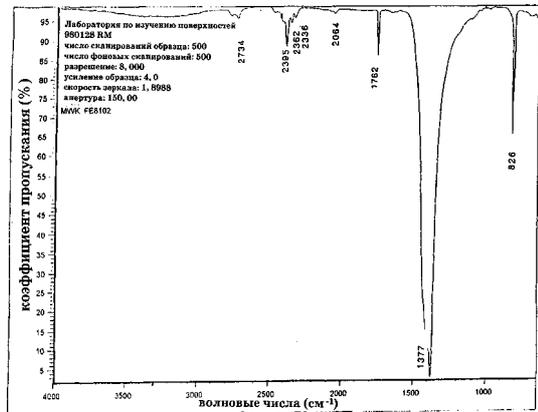


Фиг. 69

отсчеты

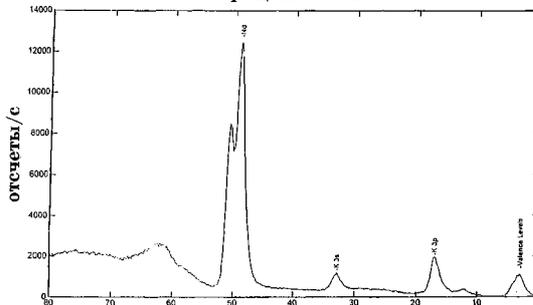


энергия связи (эВ)
Фиг. 66

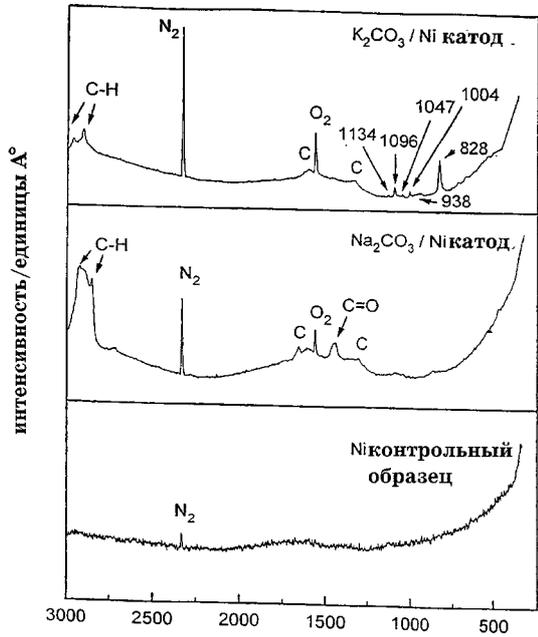


Фиг. 70

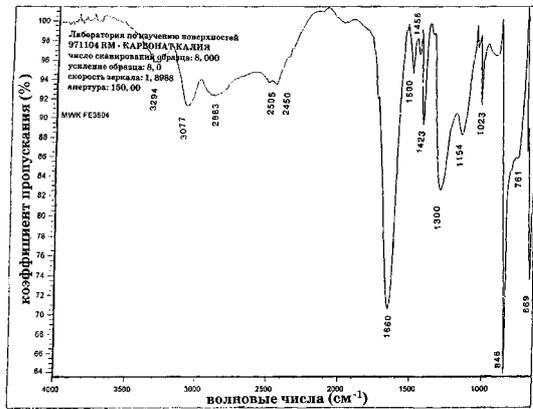
запрещенная зона



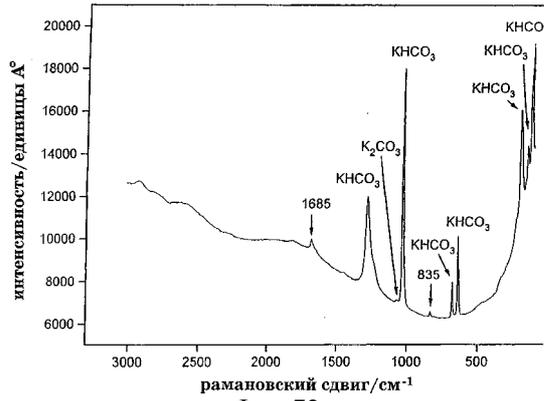
энергия связи (эВ)
Фиг. 67



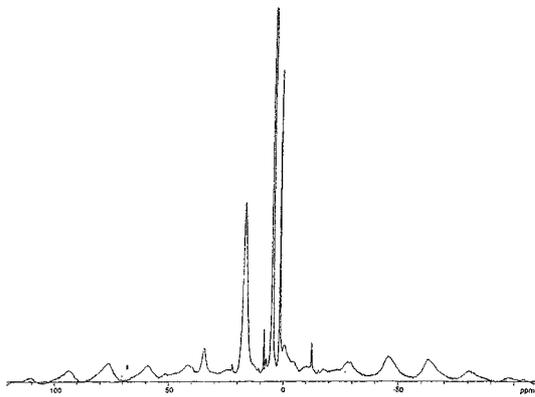
Фиг. 71



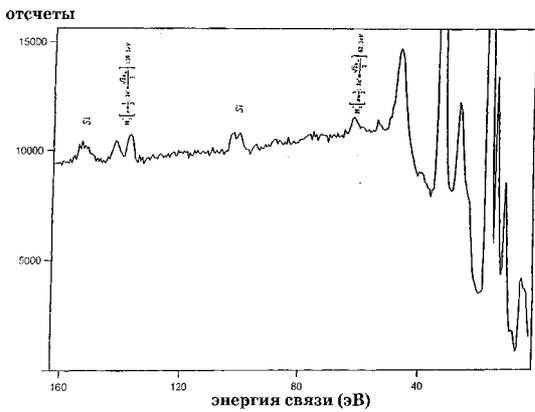
Фиг. 68



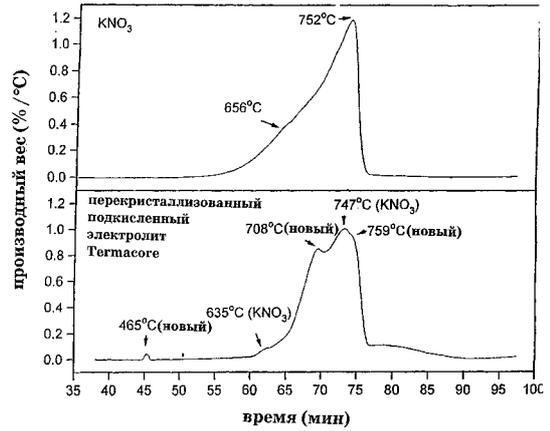
Фиг. 72



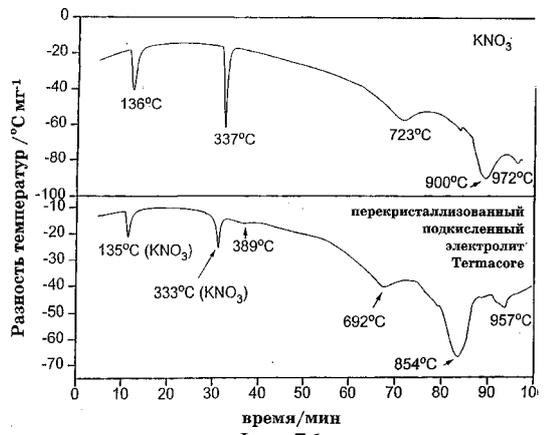
Фиг. 73



Фиг. 74



Фиг. 75



Фиг. 76

