

“冷核聚变”的载体——间隙相

吴自勤

(中国科学技术大学基础物理中心)

本文介绍了“冷核聚变”的载体——间隙相的一系列特殊的性质,包括间隙相中间隙的大小、金属-氢相图(主要是 Pd-H 和 Ti-H)、间隙相的结构、氢在金属中的扩散和金属-氢合金中间隙相的形核过程。这些知识有助于对“冷核聚变”的可能性进行探讨。

1989年3月23日,英国的弗莱希曼和美国的庞斯宣布,他们在装有重水的电解装置中观察到了室温核聚变。这一重大的科学消息引起了人们广泛的重视和轰动,不少科学家宣称取得了肯定的结果,但也有许多科学家得出了否定的结果,因此我们在冷核聚变上加上引号。“冷核聚变”的载体是 Pd, Ti 等金属,它们和氢的相图有许多特点,特别是形成的金属氢化物中氢原子密度极高。本文将对这些“冷核聚变”的载体进行介绍,这些知识有助于从固体物理的角度对“冷核聚变”的可能性进行理论上的分析和探讨,也可以帮助人们了解这些载体的有趣的特殊性质。

一、金属中的间隙

目前已报道的“冷核聚变”装置的阴极是 Pd, Ti 等密堆积金属。显然,水或重水电解后产生的 H 和 D(氘)至少有一部分进入这些金属的间隙。如果发生了核聚变,这应该是在金属间隙中扩散并碰撞的 D,因为在重水和 D 分子气体中并没有发现核聚变。

人们早就发现金属中的 H 会引起材料的氢脆。人们也早已利用 H 可渗透 Pd 管的壁(其他气体则不能)的特性对含杂质气体的 H 进行纯化。因此人们对金属中 H 的行为进行过广泛的研究。D 和 H 的化学性质很相似,以前有关氢的研究结果完全可以借鉴。

Pd 是面心立方金属, Ti 是密堆六角金属。它们都由六角对称密排原子面堆垛而成,它们

都具有四面体间隙和八面体间隙。前一个间隙周围有四个配位原子(形成四面体),后一个间隙周围有六个配位原子(形成八面体)。八面体间隙的数目和原子数相同,四面体间隙的数目是原子数的二倍。如果用间隙中能容纳的球的直径来表示间隙的大小,则八面体间隙约为原子直径的 41%,四面体间隙约为原子直径的 23%。原子直径愈大,间隙也愈大。Pd 的原子直径是 0.275nm, Ti 的原子直径是 0.293nm, Zr, Hf, Y, La 的原子直径分别为 0.319, 0.327, 0.363 和 0.374nm,比 Pd 和 Ti 大,这四种密堆六角金属中的间隙也更大。V, Nb, Ta 是体心立方金属,原子的配位数是 8,不属于密堆结构(密堆结构的配位数是 12)。根据经验规律,可以把它们的原子直径换算到配位数为 12 时的值。这些原子的直径分别是 0.271, 0.294 和 0.294 nm。在体心立方金属中,存在不对称的四面体间隙和八面体间隙。

H, N, C 的原子直径很小,它们分别是 0.092, 0.142, 0.154nm。它们易于溶解到上述金属的间隙中去,或与金属形成金属氢化物。

二、金属-氢相图

已经对近 30 种金属和 H 的二元系进行了研究,已报道的金属-H 相图约有 12 个^[1]。这里只介绍与“冷核聚变”关系较多的 Pd-H 和 Ti-H 相图。图 1(a)是大家感兴趣的 Pd-H 相图^[2],在 292°C 以下存在 α 和 β 二相区。 α 相是 H 在 Pd 中的固溶体,它的点阵常数从纯 Pd 的

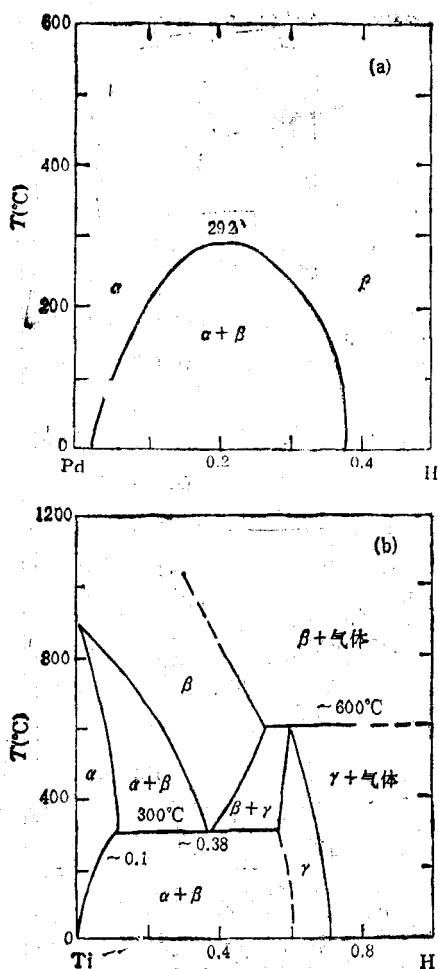


图 1
(a) Pd-H 相图; (b) Ti-H 相图

0.3891nm 增加到 0.3894nm(含 H 5 at%)。β 相的成分接近 PdH(H 可以小到 37at%) 的间隙相,具有面心立方点阵,属 NaCl 结构,这意味着 H 处在 Pd 的八面体间隙中。β 相的点阵常数处于 0.4027 和 0.407nm 之间,比 α 相大 3.6—4.6%,晶胞体积增大 11—14%,这是一个很大的变化。在 292°C 以上,α 相和 β 相形成连续固溶体。

图 1(b) 是 H 压强为 0.1MPa(约 1 大气压)时的 Ti-H 相图^[3],在室温至 300°C 存在 α + γ 二相区。α 相最多可溶 H 达 7at%,使六角点阵的点阵常数从 $a=0.2940$, $c=0.4680$ nm 增大到 $a=0.2951$, $c=0.4740$ nm。γ 相可表示为以 TiH₂ 为基的固溶体,它在 37°C 以上是面心

立方点阵,点阵常数为 0.4445nm。纯 Ti 在高温下转变为体心立方点阵,以它为基础溶进 H 后形成的固溶体 β 相在 300°C 共析分解成 α + γ 相。

和 Ti-H 系类似,在 Zr-H, Hf-H, La-H 系中均有 ZrH₂, HfH₂, LaH₂ 相形成,并且在较高温度下均有成分范围很宽的金属-H 固溶体相,它们的相图比 Ti-H 相图更复杂。在 Y-H 系中有固溶 H 高达 30at% 的 α 相, YH₂ 相和 YH₃ 相。

Ta-H 相图更复杂,除固溶体相、TaH 相、TaH₂ 相外,还有好几个含 H 更高的氢化物相。

从以上 Pd-H, Ti-H 相图中可以看到:

1. 上述金属可以溶解较多的 H, 其溶解度随温度升高而迅速增大, Pd 的溶解度很大,在室温就可以溶入约 2.5 at% 的 H。

2. 在室温下如有过饱和的 H 溶入这些金属,固溶体中将析出金属 H 化物,其中的金属和 H 的原子比可达 1:1 或 1:2。

3. 温度较高时,这些金属和 H 可以形成连续固溶体,有的以低温相为基 (Pd-H), 有的以高温相为基 (Ti-H)。含 H 量很大的相可能对“冷核聚变”的实现有重大作用,在下一节中将作较仔细的讨论。

三、间隙相

按照金属物理的定义, A 和 B 元素组成的相图中出现的 A 和 B 的化合物被称为中间相。间隙相是一种特殊的中间相,它的特点是原子直径小的元素处于金属原子的间隙位置,当氢、氮、碳原子直径和金属原子直径比大于 0.41 时,它们一般处于体积较大的密堆结构的八面体间隙之中;当此比值小于 0.41 时,假如它们仍处于八面体间隙,则它们将不和金属原子接触(间隙大于原子),因此它们一般处于四面体间隙。

在室温下,含 H 量小的以金属相为基的固溶体被称为间隙固溶体。在较高温度下,间隙相和间隙固溶体连续过渡,界限不清。

间隙相或含 H 量大的间隙固溶体的晶胞体积可以比纯金属大 10%。以 PdH 为例,如用

Pd 的压缩系数 $0.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{kg}$ 作简单计算。要把 Pd 的晶胞撑大 11%，需要内部产生达到 $2.75 \times 10^3 \text{atm}$ 的氢的“内压力”。或者反过来说，Pd “容器”给 H 施加了同样大小的“压力”，使 H 如此密集起来，比气体氢的密集程度大 10^3 倍，比固态 H 也更密集^[4]。

和 H 形成间隙相的上述金属都属于过渡金属，以 Pd 为例，它的 4d 电子层没有填满，所以它显示出顺磁性，原子磁矩可以按照外加磁场的方向定向排列起来。随着含 H 量的增加，顺磁性减小，当 H/Pd 比达 0.5—0.6 时，顺磁性消失。这说明 H 的电子填满了 Pd 的 4d 层。含 H 的间隙相一般具有良好的导电性。这些都说明，间隙相属于以金属键为主的相。有人还从间隙相中氢受到上述巨大的压力出发，认为间隙相中的 H 已经是一种金属 H。

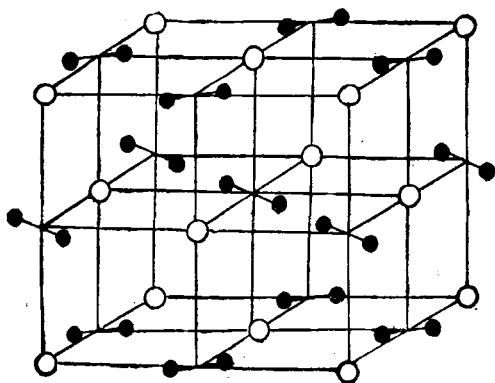


图 2 ZrH₂ 的晶体结构

理想的金属氢化物具有规则的周期结构。以 ZrH₂ 为例(图 2)，我们可以看到，Zr 的结构已经从面心立方结构畸变为 $c/a = 0.894$ 的面心四方结构(如把最近邻和次近邻都算在一起，配位数仍为 12)，成对的 H 处在 Zr 原子的八面体间隙之中。从图 2 中显然可以看到，成对的 H 原子之间的距离远远比固体氢中 H 原子距离还短得多(即使是 TiH，H 原子密度就已达 $9.1 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ，比 4K 下固态氢的 $5.8 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 大)。

从相图可见，间隙相存在的成分范围相当大，它可以远远低于理想的化学比，这表明间隙

位置上没有氢，即出现许多空缺的间隙位，空缺的间隙位为氢以间隙扩散方式迅速进入金属内部创造了条件。

四、氢、氘在金属中的扩散

氢、氘等在金属中进行间隙式扩散。从一个间隙扩散到近邻的间隙需要克服势垒，也就是需要挤开周围的金属原子。热涨落使氢、氘等有机会获得超过势垒的能量，实现从一个间隙到下一个间隙的迁移。这一点反映在扩散系数(D)和绝对温度(T)的下列关系式中：

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) = D_0 \exp(-u/kT),$$

式中 R 是气体常数， Q 是激活能 ($Q = N_A u$, N_A 是阿伏伽德罗常数)， k 是玻耳兹曼常数， D_0 的单位是 m^2/s 。扩散距离的平方的平均值 x^2 可以由下式得到：

$$x^2 = 2Dt,$$

式中 t 是扩散时间。

氢、氘、氚在一些金属中的 Q (单位为 kJ/mol ，相应的 R 是 $0.0083 \text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K}$) 和 D_0 (单位为 m^2/s) 见表 1^[5]。

从表 1 可见，氢、氘在金属中的扩散激活能比金属原子的扩散激活能要小好几倍(如 Pd 在 Pd 中的扩散激活能为 $249 \text{kJ}/\text{mol}$ ^[6])，因此它们在室温下也有较大的扩散系数，能够容易地由一个间隙迁移到相邻的间隙。这实际上是钚管可用来纯化氢的主要物理根据(除 H 以外，其他气体杂质原子很难渗透到钚管的壁)。

形变金属中有大量位错，氢、氘等沿位错线的扩散比通过完整晶体的扩散要快得多。在位错芯部，氢、氘等会发生富集，局部含量可以显著超过相图上的饱和固溶度。

气体杂质原子的上述行为主要由它们与金属的电子结构决定，而和它们的核结构无关，因此对氢和氘来说，应该差别不大(核质量不同会有一些影响)。

五、氢化物的成核

从图 1 的金属-氢相图可见，金属中固溶氢的量随温度的升高而增大，在金属固溶氢达到

表 1

金属	扩散者	温度范围 (K)	D_0 (m^2/s)	Q (kJ/mol)
Ag	H	947-1123	8.55×10^{-7}	30.3
Be	H	473-893	4×10^{-7}	18.8
	3H	673-1173	2.95×10^{-11}	18.4
Cu	H	873-1223	1.69×10^{-7}	30.3
α Fe	H	290-1040	4.2×10^{-8}	16.1
γ Fe	H	1495-1642	2.9×10^{-7}	32
Hf	H	1346-1546	3.1×10^{-7}	183
	H	523-623	7.6×10^{-7}	35.2
Mo	3H	523-730	2.1×10^{-6}	64
	H	523-730	7.2×10^{-4}	85
	H	523-730	2.3×10^{-6}	83
Nb	3H	423-823	3.2×10^{-4}	64.5
	H	250-573	5×10^{-4}	10.2
Ni	3H	149-573	5×10^{-8}	12
	H	110-165	1.1×10^{-8}	34.1
β -Pd	3H	110-165	8.8×10^{-8}	38
	H	208-338	1.13×10^{-6}	28.2
Pd	H	208-338	1.05×10^{-6}	26.4
	H	214-573	2.5×10^{-7}	22.3
Ta	3H	234-573	1.7×10^{-7}	20.4
	H	>250	4.4×10^{-8}	13.5
Ti	3H	>250	4.6×10^{-8}	15.4
	H	1073-1273	6.6×10^{-8}	49.4
V	H	143-573	3.1×10^{-8}	4
	3H	176-573	3.8×10^{-8}	7.1
W	H	673-1473	6×10^{-4}	103
Zr	H	548-973	3.71×10^{-7}	39.4

饱和后难免有局域的温度涨落。在温度向下涨落时,金属中的含氢量超过了饱和溶解度,此时在局部地区会析出氢化物相(PdH, TiH₂, TaH

等)。这就是氢化物的成核现象,核的大小只限于十个原子的量级,此时氢化物核将周围的氢吸收进来,以便达到金属和氢原子比接近1甚至接近2。这就是说,氢化物形核长大的过程是把周围的H推向核心部分的过程,这就大大地增加了H在短程内碰撞的几率。

H化物的形核常常使原先的金属结构发生显著的变化,这种剧烈的结构变化等价于金属原子给H施加了极大的“压强”,这时产生的“压强”很可能显著大于稳定相,如PdH中的“压强”,从而使H原子距离缩得更小。

H在金属中的扩散激活能很小,这意味着上述形核过程在室温下也可能进行。

由此可见,氢化物的形核过程也许是“冷核聚变”有可能发生的条件。

- [1] O. M. Барабаш, Ю. Н. Коваль, Кристаллическая Структура Металлов и сплавов, Киев наукова Дома, (1986), 227, 330, 360, 363, 367, 369, 372, 374, 375.
- [2] E. Фромм, Т. Е. Гебхард. Газ и углерод в металлах, металлургия, (1980), 712.
- [3] И. Г. Ерошенкова и др., Диаграммы Состояния металлических систем, Итоги науки и техники, вып. 22 (1978), 314.
- [4] 虞心南,物理,14(1985),403.
- [5] Л. Н. Пармков, В. И. Исайчев, Диффузия в Металлах и Сплавах, Киев наукова Дома, (1987), 254-280.
- [6] J. Fillon, D. Callais, *J. Phys. and Chem. Solids* 38 (1977), 81.

(上接第464页)

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th Ed., Welely, New York, (1976).
- [2] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 39(1963), 1910.
- [3] Noboru Mataga, *Theor. Chem. Acta(Berl.)*, 10(1968), 372.
- [4] H. M. McConnell, Proc. of R. A. Welch Found., Chem. Res., 11(1967).
- [5] R. Breslow et al., *Tetrahedron*, 38(1982), 863.
- [6] R. Breslow et al., *Pure Appl. Chem.*, 54(1982), 927.
- [7] T. P. Radhakrishnan et al., *J. Chem. Phys.*, 85 (1986), 1126.
- [8] N. Mataga, *Theor. Chem. Acta*, 10(1968), 372.
- [9] A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chem. Acta*, 47(1978), 297.
- [10] Y. Teki et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 108(1986), 2147.
- [11] T. Sugano et al., Abst. Symp. Molecular Structures, Kanazawa, Japan, (1988), 504.
- [12] Y. V. Korshak, A. A. Ovchinnikov, *Nature*, 326 (1987), 370.
- [13] Y. Cao et al., *Synth. Met.*, 27(1988), B625.
- [14] A. A. Ovchinnikov et al., *Synth. Met.*, 27(1988), B615.
- [15] Y. Cao et al., *Solid State Commun.*, 68(1988), 817.
- [16] J. S. Miller, et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 108(1986), 4459.
- [17] J. S. Miller et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 109(1987), 769.
- [18] J. S. Miller et al., *Science*, 240(1988), 40.
- [19] A. A. Ovchinnikov et al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 302(1988), 634.
- [20] 万梅香等,宇航材料工艺,4-5(1989),28.