文章编号:0253-9950(2004)04-204-05

Ti- Pt- Ca(OD) $_2$ 体系的电解量热实验研究

孙 悦,张修路,张清福

四川大学 原子分子物理所,四川 成都 610065

摘要:利用自行研制的开放式大功率电解数据采集装置对由板状钛阴极,网状铂阳极和重水碱溶液组成的体 系进行了一系列重复性的电解量热实验。测定了在 100 和 70 时,Ti-Pt-D₂O 体系的发热量变化和 Ti 阴极 的晶体结构。实验结果与文献值比较显示,系统的" 过热 "量、" 过热 "效率和" 过热 "起始时间主要取决于电解 液温度,同时与电解周期、阴极的形状、表面积等因素也有关。结果表明,在沸点附近通过电解重水产生可测、 可靠和可重复的" 过热 "现象不一定需要很长时间。对电解产物的 X 射线衍射 (XRD)分析肯定了电解前属六 方晶系的 -Ti 大部分转变成立方晶系的 -TiD₂,并检测到了新的元素成份。在实验中没有观测到" 滞后发热 " 现象。

关键词:电解;钛阴极;重水;量热;过热;沸点 中图分类号: O551.1 文献标识码: A

自从 20 世纪末首次宣布在常态下电解重水 (D₂O) 体系时存在" 过热" (Excess heat) 现象以 来[1],这项以实验为主的研究越来越受到人们的 关注^[2]。人们已不再拘泥于过去的实验框架:在 室温下从杜瓦 (Dewar) 型电解槽和可控恒温水浴 中的棒型钯(Pd) 阴极-螺线管形铂(Pt) 阳极-氘氧 化锂(LiOD)电解液体系,由低向高逐渐增大电解 电流,直至出现过热焓。目前已经报道的实验方 法主要有电解^[3],气体放电^[4],气相加载^[5],催 化^[6]和气泡-声致发光^[7]等,从不同的角度严格地 证实了"过热"现象的客观存在,为建立科学的理 论解释^[8~10]奠定了良好的基础。但就实验的可 操作性和可靠性而言,电解重水的方法仍是较好 的选择^[1]。许多负面的实验结果表明^[11],无论从 " 过热 '的量还是从" 过热 "出现的时间来看 ,文献 [1]将电解温度确定在"室温"都是不合适的,这可 能也是大多数试图重现该实验结果的努力屡遭失 败的主要原因。事实上,该文献的作者此后也修 正了实验方案^[12]。本文采用简单且成熟的电解 工艺,利用自行研制的计算机数据采集和处理系 统[13],通过改变电解液温度,电解持续时间和板 式阴极的表面积,对钛(Ti)阴极-铂(Pt)阳极-Ca(OD)2体系进行一系列的电解量热实验,直接 测定在 100 附近体系的" 过热 "量及电解产物。

1 实验部分

1.1 实验材料和设备

电解量热实验的系统构件和蒸发量监测装置 示于图 1 和图 2。取与文献[3]相同质量的 Ti 阴 极(52 mm ×7 mm ×0.2 mm,纯度 99.63 %,杂质主 要有氧 0.16 %,铁 0.15 %,硅 0.04 %,碳 0.01 %, 氮 0.007 % 和氢 0.001 %),以及相同材料和形状, 但表面积较大(52 mm ×21 mm ×0.2 mm)的 Ti 阴 极,螺线管式 Pt 阳极(直径 0.2 mm,匝间距 5 mm, Pt 丝长 1.5 m, 纯度 99.99 %); 铜-康铜热电偶和标 定加热电阻^[14]都装在杜瓦型石英玻璃电解槽中; 电解槽的容量为 150 mL,其端部的镀银层对减小 稳定液面热辐射有利,从而提高计算"过热"的精 度。尽管沸腾状态下电解液液面波动剧烈,镀银 层仍能起到一定的阻止热辐射的作用。电解液的 液面高度用外附直尺和摄像机监测。用大型高精 度恒温水浴槽(HS-6型)对电解槽提供恒温条件。 本实验选用碱性较弱的分析纯 Ca (OD)2 作电解 液(用去离子水配制),以避免强碱性溶液与玻璃 壁反应生成过多 SiO₂ 掩盖相对含量较少的电解 产物。

收稿日期:2003-10-21; 修订日期:2004-02-20 基金项目:国家自然科学基金资助项目(10 145 002) 作者简介:孙 悦(1956 -),男,重庆人,副研究员,从事原子与分子物理学研究。



图 1 电解量热系统示意图

Fig. 1 Scheme of the

electrolysis calorimetry system

 杜瓦真空夹层(Vacuum interlayer),2—夹层内壁镀银层 (Silver gilt in the layer),3—杜瓦外壁(Edtexine of dewar),
 4—杜瓦内壁(Wall of dewar),5—塑料盖帽(Plastic cap)
 6—铂阳极(Pt anode),7—石英玻璃骨架(Quartz frame),
 8—Ti 阴极板(Ti cathode) 9—塑料套管(Plastic sleere),
 10—单向膜(Monoraial film),11—注液管(Filling pipe),
 12—排气管(Vent pipe),13—热电偶(Thermocouple),
 14—标准标定热电阻(Standard thermoresistance for demarcation),15—超级恒温水浴(Super constant temperature water
 bath),16—水浴控制器(Controller for the bath),17—级联泵(Series pump),18—冷源包(Cold source),19—加热电源(Electric power for heating),20—加热 PTC 头(Heating PTC),
 21—热交换器(Thermo-exchanger)



图 2 电解液蒸发量监测示意图

Fig. 2 Scheme of the monitor

to evaporation from electrolyte

摄像头(Vidicon), 2—照明光源(Lamp for lighting),
 3 — 玻璃窗(Gass window), 4 — 不锈钢管套(Stainless steel tube), 5 — 机械调节机构(Mechanical regulator), 6 — 直尺(Ruler)

1.2 实验原理

在 90 以下时,采用文献[15]给出的量热修 正模型,在沸点附近时,因系统能量相对动态平衡 (即 *E* = 0, *T*₁ 是恒定值),可用简化形式计算。 电源的总输入热焓为:

$$H_{\rm i} = (U - U_0) \cdot I \cdot t_{\rm o} \tag{1}$$

式中,U为电源电压, U_0 为 Ti 的标准过电极电势,按文献[15]取1.54 V,I为电解电流。由于电解槽只有端口是开放的,所以该电解槽的辐射焓可近似写作:

$$H_{\rm f} = k \cdot (T_1^4 - T_0^4) \cdot t_{\rm o} \tag{2}$$

式中, k 为实际标定的辐射系数^[15],对不同的电 解槽及附件,在不同的条件下,所测得的 k 值也 不同。T_i 是电解液温度, T₀ 为水浴温度, t 是电 解液沸腾持续时间。由于液体的蒸发热焓为:

$$H_{\rm z} = W \cdot S_{\rm o} \tag{3}$$

式中, w 是电解液的消耗量, S 为标准汽化热^[15]。 所以,该体系中若有剩余热焓的话,即为:

$$H_{\rm e} = H_{\rm z} + H_{\rm f} - H_{\rm io} \qquad (4)$$

若 H。为正,表示体系放热;反之,表示吸热。

1.3 实验方法

用 DH1716-5D 型大功率恒流电源装置以恒 定电流密度 2.0 mA/mm² 和 4.0 mA/mm² 进行电 解。在最大电解功率下,电解液的最高温度可达 106 ,平均升温速率大于 4 /min。同时启动 数据和图像监测装置。注意,在 25 环境下,往 杜瓦型冰壶里添加一次冰粉只能维持 3 h。另外, 本文采用关闭电源的方法读取电解液蒸发状态的 静态摄像数据。这是因为在沸腾状态下,液面实 际高度的读取不准确。尽管停机可能对电解过程 中的阴极状态有影响,但就计算"过热 2量而言,液 面高度或被蒸发量的读取更为重要。况且,通过 采取将补充电解液与停机衔接等办法缩短这一 "非定态 7时间,使得在长达数十小时的电解过程 中对阴极状态的影响可以忽略不计。

电解实验停止后,对电解产物进行 XRD 能谱 分析。

2 结果和讨论

2.1 电解温度对"过热"的影响

电解液温度对产生"过热"量的影响示于 图 3。温度在 70 附近时,系统没有"过热";而 当温度超过 90 时,"过热"量明显增大,并且有 随温度升高继续增大的趋势。重复实验表明,这 一规律是明显的。根据文献[8]的假设,钯或钛晶 格的振动有助于氘原子渗透,增强电子云的屏蔽 作用,使两核间距减小,进而容易发生低能反应; 同时,这也与文献[16]提出的,高温条件下易于实 现"正反馈 '效应的结论一致。因此,90~100 可能是产生"过热 '的临界区间。







2.2 验证"滞后发热"现象

验证系统是否有"滞后发热"现象^[1]的实验结 果示于图 4。从图 4 看出,当电解液温度快速升 高到 100 时,系统随即出现"过热"现象,峰值约 为 20 W。将此状态维持约 7.5 h 后,随着电解电 流突然减小,"过热"现象也随之消失。在此后长 达 17 h 的维持状态下,系统一直未出现"过热", 直至电解电流再次增大时,"过热"量才开始增大。 因此,"滞后发热"现象在本文的重复实验中得不 到支持。



图 4 验证"滞后发热 '现象的实验 Fig. 4 Verifying the "heat after death "

2.3 阴极表面积对"过热"产生时间的影响

用不同比表面积的钛阴极进行实验,测试系统"过热"与阴极表面积的关系,结果示于图 5 (a),(b)。在相同电流密度下,表面积较小的阴极 产生的"过热"较小,峰值约为 35 W。而表面积较 大的阴极产生的"过热"也较大,峰值约为 48 W。 显然,与电解液接触的阴极表面积越大,"过热"量 也越大。这一事实能够证明文献[12]中关于参与 反应的氘原子越多,"过热"量越大,发生"过热"的 时间越短的假说。在上述实验基础上(即温度维 以上,电解液量动态保持恒定),保持阴 持在 90 极面积不变,增大对氘原子的驱动电场力。实验 结果显示于图 6(a),(b)。由图 6(a),(b) 可知,对 小和大阴极分别通过 3.0 A 和 9.0 A 电流时,"过 热 '量几乎成倍增大。较小阴极产生的" 过热 '峰 值约为 77 W;而较大阴极产生的峰值约为 98 W。 与文献[3]中质量类似的棒形钛阴极相比,"过热" 峰值功率大了 10 倍以上," 过热 '现象发生的时刻 提前了6倍以上。对此,文献[8]认为,薄片状阴 极与电解液有更大的接触反应区应是主要原因。 但文献[8]也指出,阴极表面积并非越大越好。显 然,与"过热"最大值对应的应有一个最佳比表 面积。



图 5 阴极表面积对" 过热 "量的影响

Fig. 5 Effects of cathodes 'surface on the "excess heat "
(a) — 较小阴极(Smaller cathode);
(b) — 较大阴极(Larger cathode)

2.4 电解产物的 XRD 分析

与文献[3]已测得纯 Ti 材料的 XRD 数据比 较,本次测得电解产物的 XRD 谱(0.258,0.223, 0.156 8,0.133 6,0.127 7 nm)示于图 7。从图 7 看 出,波峰位置发生了很明显的偏移,与 TiH₂ 或 TiD₂ 的"5 强峰"位置基本一致。表明电解前属于 六方晶系的 -Ti 大部分转变成了立方晶系的 -TiD₂。在图 7(a)中,能谱显示电解前阴极材料的 成分是纯度很高的钛;而在图 7(b)中,产物的成



图 6 持续电解对"过热"量的影响 Fig. 6 Effects of continued electrolysis on the "excess heat" (a) ——较小阴极(Smaller cathode);

(b) ——较大阴极(Larger cathode)

份较为丰富,如含量较大的 C, Na, Mg, Cl, Al, K, Ca 和 Cu等元素。这一结果与文献[2,16]相类似。 本文认为,元素 C可能来自制样、装填过程中引 入的污染,而 Al 可能是能谱仪铝质载物台的影 响,其它元素的来源尚有待研究。



图 7 Ti 阴极表面的 X 射线能谱 Fg. 7 Energy spectrum of Ti cathode 's surface by X ray (a) ——电解前(Before electrolysis);

(b) ——电解后(After electrolysis)

3 结 论

 (1) 在沸点以上的电解量热实验中几乎每次 都能观测到"过热"现象;而在较低温区则不能。

(2) 在电解实验中没有观测到"滞后发热"现象。

(3)实验结果表明,比表面积大的薄板式阴极在电解时产生的"过热"量也较大。而且,与"过热"最大值对应的阴极比表面积应有一个"最佳值"。

(4) 在较高的电解温度下,"过热"量明显增大,且出现的时刻也大为提前。因此,通过电解重水高效地产生可测、可靠和可重复的"过热"现象不一定需要很长时间。

(5) 在电解产物中检测到了一些原材料中没 有的元素。

参考文献:

- Fleischmann M, Pons S. Electrochemically Induced Nur clear Fusion of Deuterium[J]. J Electroanal Chem, 1989, 261:301.
- [2] Dash J , Noble G, Diman D. Surface Morphology and Mir crocomposition of Palladium Cathodes After Electrolysis in Acidified Light and Heavy Water: Correlation With Excess Heat [J]. Trans Fusion Technology, 1994, 26:299.
- [3] 张清福,刘福生,孙 悦,等.重氢原子进入钛晶格 中引起"过热"现象的量热研究[J].原子分子物理 学报,1998,15(2):1.
- [4] Savvatimova I. Reproducibility of Experiments in Gow Discharge and Process Accompanying Deuterium Ions Bombardment[A]. In:Conference Proceedings ICCF8[C]. Bologna: Italian Physical Society, 2000. 70:277.
- [5] Yoshiaki Arata, Yue Chang Zhang. Intense Sonoimplantation of Atoms From Cases/into Metals [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(13):2 416.
- [6] Les Case. There is a Fleischmann Pons Effect-The Process is Electrolytic, but the Effect is Catalytic[A]. In:Conference Proceedings ICCF9[C]. Bologna: Italian Physical Society, 2002. 3:6.
- [7] Becchetti F D. Evidence for Nuclear Reaction in Imploding Bubbles[J]. Science, 2002, 295:1 850.
- [8] 苟清泉.再论冷聚变机理与冷聚变材料的提出[J].原子分子物理学报,1998,15(2):1.
- [9] Jiang Xing liu, Lei Jin zhi, Han Li-jun. Dynamic Casimir Effect in an Electrochemical System [J]. J New Energy, 1999, 3(4):47.

- [10] Li Xing-zhong, Liu Bin, Ren Xian-zhe, et al. "Super Absorption "Process in Selective Resonant Tunneling Model
 [A]. In: Conference Proceedings ICCF9[C]. Bologna: H talia Physical Society, 2002. 4:64.
- [11] Edmund Storms. Status of "Cold Fusion "[A]. In: Proceeding of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference[C]. v2, Environmental Impact, Energy System, 1993.
- [12] Fleischmann M, Pons S. Calorimetry of the Pd⁻D₂O System:From Simplicity via Complications to Simplicity [J]. Phys Lett A, 1993, 176:118.
- [13] 孙 悦,张清福. 精密量热系统中计算机实时检测

技术[J]. 四川大学学报(工程科学版),2001,35(1): 16.

- [14] 孙 悦,张清福. 再论 PF量热方程的改进[J]. 四 川大学学报(工程科学版),2002,36(1):34.
- [15] 陈礼才.常温核聚变量热方法与充氡规律研究[D]. 四川成都:四川联合大学物理学院,1997.
- [16] Alban Arapi. Experimental Observation of the New Elements Production in the Deuteride and/or Hydride Palladium Electrodes, Exposed to the Low Energy DC Gow Discharge [A]. In: Conference Proceedings ICCF9 [C]. Bologna: Italia Physical Society, 2002. 1:1.

Experimental Study of the Calorimetry for Ti-Pt-Ca(OD)₂ System by Electrolysis

SUN Yue, ZHANG Xiu-lu, ZHANG Qing-fu

Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

Abstract :A series of electrolytic calorimetries have been carried out repeatedly for the system which consists of a Ti plate cathode , a Pt mesh anode and some deuteroxide lye by using a set of opened high-power electrolysis data processing apparatus made by ourselves. The variation of "excess heat "in Ti-Pt-D₂O system and the crystal structure of Ti cathode are measured round 100 and 70 , respectively. Compared the data we 've obtained with references ', the amount of "excess heat ", the efficiency to make "excess heat " and the onset time of "excess heat ", may be depended on the temperature of electrolyte in use mainly , and the cycle of electrolysis , the shape and surface of the cathode selected , and the like. Therefore , to produce a measurable , reliable and repeatable "excess heat " will not always spend a long time. Analysis data indicates that most of Ti belong to hexad cubic system of – TiD₂ , and the existance of new elements in electrolytic products is determined. Arr other , the "heat of death " phenomenon is not observed in our calorimetry.

Key words: electrolysis; Ti cathode; heavy water; calorimetry; excess heat; boiling point