

•专题•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201910024

www.dxhx.pku.edu.cn

## 我和氢的故事

李阔\*

HPSTAR  
890-2019

北京高压科学研究中心, 北京 100094

**摘要:** 氢是宇宙中最丰富的元素, 在通常条件和高温、低温、高压等极端条件下都表现出重要的化学性质。在高压极端条件下, 氢“活泼好动”, 物理和化学性质显著变化, 表现出金属性甚至超导等性质。本文介绍作者近年来见证、经历与推动的极端条件下氢元素化学发展的故事。

**关键词:** 氢; 高压; 金属氢; 氢键

**中图分类号:** G64; O6

## My Story with Hydrogen

LI Kuo\*

Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, P. R. China.

**Abstract:** Hydrogen is the most popular element in the universe. Its chemical properties at ambient condition and extreme conditions like high/low temperature and high pressure are critical to human beings and the universe. Under high pressure, hydrogen is very active and mobile, and the hydrogen-rich materials often show high-temperature superconductivity. In this paper, the author introduced the chemistry of hydrogen that he witnessed, experienced and developed in recent years.

**Key Words:** Hydrogen; High pressure; Metallic hydrogen; Hydrogen bond

“遂古之初, 谁传道之? 上下未形, 何由考之……”中华民族的先贤在几千年前就苦苦思索这些物质本源的问题, 今天小学生就可以来回答了。宇宙大爆炸“开辟鸿蒙”, 这之后产生的第一种化学元素, 就是一个质子加上一个电子的氢。“一生二, 二生三, 三生万物”, 演化出这大千世界的一百多种元素和不计其数的化合物。氢具有最简单的原子结构、最小的原子量, 同时还是宇宙中最丰富的元素, 也是各个物质科学学科都要关注的元素。初中化学实验里, 氢气在试管里燃烧与爆鸣; 高中物理课堂上, 氢原子的光谱被一条条分析、计算; 大学材料科学课本中, 氢离子导体、储氢材料、氢脆……氢元素在展现出多种重要应用的同时也提出了诸多问题。

2011年, 我博士毕业, 开始进入高压科学领域, 首先听到的概念就是高压科学的圣杯——金属氢。作为元素周期表中坐落在碱金属元素头顶上的元素, 很多人疑惑过, 氢为什么不是金属。20世纪30年代, 理论计算表明固体氢有可能在高压下转变为金属态<sup>[1]</sup>, 而这种压力条件在类木行星中是广泛存在的。这意味着金属氢有可能是那些大行星上的常见物质。自此, 科学家们开始了追逐这个“第一元素”高压金属化的漫漫旅程。将近一百年过去, 人们发现了一个又一个单质氢的新物相, 提出了一种又一种的新模型、假设, 金属氢的实验合成似乎触手可得, 却总是遥不可及。近期关于

收稿: 2019-10-14; 录用: 2019-10-24; 网络发表: 2019-10-29

\*通讯作者, Email: likuo@hpstar.ac.cn

基金资助: 国家自然科学基金面上项目(21771011)

这一问题的一次大规模争论始于 2017 年春节。当时哈佛大学的教授在 *Science* 发表文章<sup>[2]</sup>, 宣布发现了金属氢。此文引起了国内媒体的大量报道以及学术界广泛的争论<sup>[3,4]</sup>。是真? 是假? 为此, 2017 年暑期在北京举行的第 26 届国际高压科学与技术大会(AIRAPT)专门开设了分会场, 诸多高压领域的年轻人现场体验了一次真实而激烈的学术交锋。最近一个关于金属氢研究的重要进展就发生在我身边。我的几位同事克服了重重困难, 合成并测定了 254 万大气压下氢单质第 IV 相的晶体结构(图 1a)<sup>[5]</sup>。结构中氢分子形成六方密堆积, 六方晶胞  $a = 1.69 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.59 \text{ \AA}$ ,  $V = 6.38 \text{ \AA}^3$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ )。平均每个氢分子的体积只有  $3 \text{ \AA}^3$  多一点。这大概是地球上最“委屈”的氢分子了。有人说, 这就是圣杯的杯座!

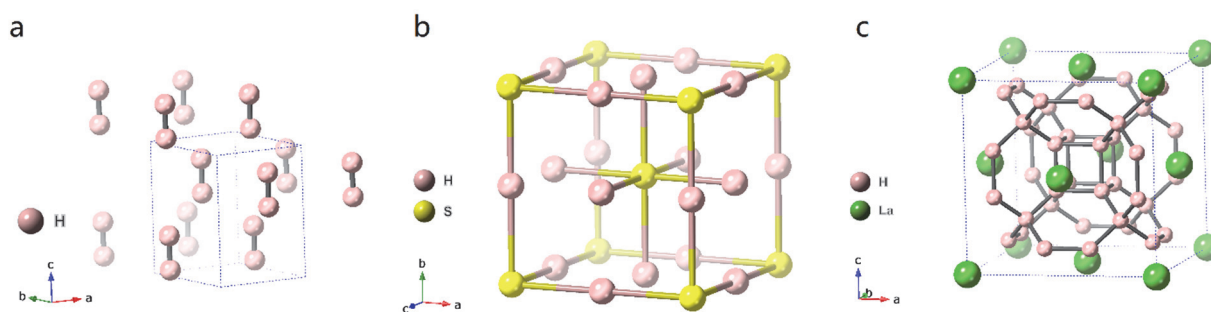


图 1 高压下 H-IV (a)、H<sub>3</sub>S (b)与 LaH<sub>10</sub> (c)的晶体结构模型

人们对金属氢感兴趣, 一个重要因素就是其在高压下可能的“高温”超导电性。金属氢的堡垒迟迟未能攻克, 化学家和物理学家便使用迂回战术, 研究氢元素在高压下的化合物, 尤其是富氢化物以及它们的性质。我进入高压领域后接触到的第一个实验即是运用原位高压中子衍射研究金属铷与氢单质(氘)在高压下化合生成的  $\text{RbH}_2$  的结构——跟在合作导师和师兄身后看、学、问<sup>[6]</sup>。只是注意力主要集中在那台当时世界上最强的高压中子衍射仪上, 对高压下氢化物的种种玄妙, 多少有些“失敬”了。2014 年回国之后, 关于高压下氢化物超导的报道不断涌现, 先是硫化氢<sup>[7]</sup>, 然后是氢化镧( $\text{LaH}_{10}$ )<sup>[8]</sup>, 且这些体系的超导温度节节攀升, 接近室温。这里面看似是物理问题, 实际上关键在于固体化学合成与表征。比如将硫化氢  $\text{H}_2\text{S}$  加压至 150 GPa, 发现具有高温超导电性<sup>[9]</sup>, 而表现出这个超导电性的可能不是  $\text{H}_2\text{S}$  而是  $\text{H}_3\text{S}$ <sup>[10]</sup>—— $\text{H}_2\text{S}$  在高压下发生了分解。想进一步证明这一点需要在高压下获得纯  $\text{H}_2\text{S}$  与纯  $\text{H}_3\text{S}$ , 然而, 谈何容易! 与此类似, 理论预测的金属富氢化物结构都非常漂亮, 实验上也不同程度地验证了其高温超导行为, 但它到底是不是预测的  $\text{LaH}_{10}$ 、 $\text{LaH}_6$  等等, 还是一些相差“毫厘”的其他化合物呢? 对于实验科学家来讲, 核心问题还没有完全解决——在高压压腔里我们得到的到底是什么? 怎样确认? 这对于用 X 射线很难“看见”的氢来讲是个大问题。2018 年在长春召开的全国高压会议上, 一位学者讲, 元素周期表里所有的二元的金属氢化物体系已经被中国人“算完了”, 所预测的诸多在高压下高温超导的体系都等待着实验科学家去合成、去验证。那一瞬间我突然联想到门捷列夫预测“类铝”“类硅”的故事, 在高压化学的这一个方向上, 中国人走在了世界的前面。同时, 从固体化学角度去合成这些高温超导体也就变成了下一个挑战。这注定是异常艰难的, 但这也正是化学家的用武之地。

我虽未走上追寻金属氢和富氢高温超导体的路, 但这并不意味着氢在我的研究中消失了——恰恰相反, 它越来越重要。2011 年, 我开始参与合作导师的项目, 运用原位高压中子衍射技术来研究高压下冰的相变和结构变化。因为电荷密度太小, X 射线很难“看见”氢, 高压下氢原子(氘)的晶体学位置只好用中子衍射研究确定。实验中最大的挑战是, 为了达到更高的压力, 我们希望样品量小一点, 而为了收到高信噪比的中子衍射数据, 又希望样品量大一些。通过系列挑战极限的艰苦工作, 研究最终发现在高压下氢原子(氘)可能脱离冰的氢键骨架, 进入填隙位置<sup>[11]</sup>。哦, 原来氢在高压下

可能会跑！这让我大开眼界，重新考虑高压下的氢键与化学键的反应性问题。

更离奇的事情还在后面。2012年，我开始独立选题的研究工作，就先找了一个“小目标”，研究乙腈晶体在高压下的聚合。设想的是氰基  $\text{C}\equiv\text{N}$  加压变成导电的共轭双键  $-\text{C}=\text{N}-$ ，由简单分子经简单方法合成导电聚合物——多直接多完美的事情！事实是，在高压下，这只是“想得美”。当把乙腈用巴黎爱丁堡压机加压到 20 万大气压之后再开始降压的时候，一股刺鼻的氨味袭来。“What?! 什么反应？”意料之外的结果让我目瞪口呆。怎么办？中学用的 pH 试纸，大学讲的红外光谱、拉曼光谱，研究生接触到的元素分析、固体核磁，加上博士后学会的高压原位中子衍射、PDF (原子对分布函数)，还有同事帮忙做理论模拟，恨不得像哪吒变出三头六臂，各种兵器一起上，制住这条变化的“妖龙”，让它显出原形。这种“多角度照射”的方法也确实有效。综合研究结果表明，高压反应过程中确实出现了氨基，放出的就是氨气！原因何在？原来高压下乙腈分子不得不选取更节省空间的聚集形式——结晶成固体(图 2)，代价则是分子不能自由旋转迁移，因此也就不能像溶液中那样发生聚合反应，让一个个分子依次以最合适的角度在活性位点上成键。从高压原位测得的晶体结构看，乙腈分子之间形成氢键网络，甲基的碳氢键与相邻分子的氰基氮原子通过  $\text{CH}\cdots\text{N}$  氢键相连。压力升高导致氮氢之间越来越近，在 20 GPa (室温)下， $\text{N}\cdots\text{H}$  距离被压缩至约 2.0 Å，终于引发了氢从碳到氮的转移，并进一步导致了碳-氮聚合，形成骨架。仔细分析结构， $\text{N}-\text{H}$  键的键长在 1.0 Å 左右，氢原子则靠着本身的位置不确定性，以及分子/晶格的热振动跨过了剩余的 1.0 Å。这个甲基到氰基的氢转移，或者说氰基活化脂肪基，我不曾在任何一本化学书上学到过，可以说是极端条件下氢元素的另一张面孔，“横看成岭侧成峰”<sup>[12]</sup>。

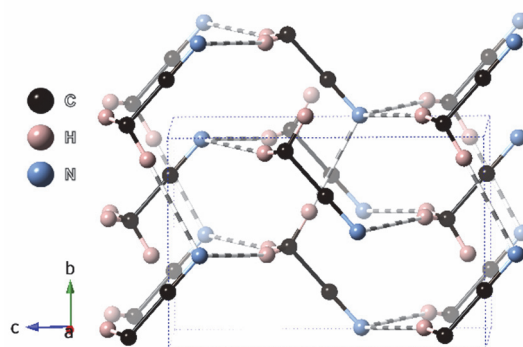


图 2 高压下乙腈的晶体结构

令人称奇的是，在高压下，氢原子似乎在所有的反应体系中都很活跃。在研究乙炔的高压聚合反应中，预期应出现的聚乙炔、石墨烷的聚合反应常常不能顺利发生，而得到纯碳产物的分解反应却比较常见<sup>[13]</sup>。这显然也表明氢原子的迁移是其中的一个关键过程。在其后的文献调研与实验、理论研究，我们还发现多个体系的烷基氢原子都会发生迁移，恰如赤壁之战中连环战船的特点——分子的碳骨架好比战船，被高压限制在一起不能自由转动、平动，而氢原子好比士兵，当战船距离足够近的时候就可以在船间跳来跳去，以至于“弃船登陆”，剩下的碳骨架则变成石墨、金刚石。显然，这种脱氢反应是一系列连续进行的反应，当其发生得不完全时可以生成一系列中间产物。比如甲烷在高温高压下可能生成乙烷等多种烃类。

这类反应对地球深部化学的研究很有借鉴意义。近年来无机成油成气、幔源油气等概念不断被强调<sup>[14]</sup>。其中甲烷存在无机来源的争议较小，比如火山爆发放出的气体中即含有甲烷。对于其他烃类，高温高压的实验合成常见报道，但是其对于真实的地球化学演化和油气勘探的意义还有待于研究。这一方面需要加强对地球本身的构造和演化的认识；另一方面，地幔处于高温高压环境之中，

具有温度压力梯度,地质过程又是非常长时间的过程,认识氢原子与碳原子、杂原子在这种条件下的热力学、动力学行为也至关重要。近年来我的同事们发表了一系列的论文,讨论 Fe-O-H 三元体系在地幔条件下的化学行为,对认识地球的化学演化提出了崭新的观点。比如 FeOOH 在高压高温下可以生成具有黄铁矿结构的 FeO<sub>2</sub>,放出氢气,其中反应的关键显然是氢原子的运动<sup>[15]</sup>。从传统的固体化学角度看,这是一个三元热力学相图中物相的稳定问题,是生成抑或分解的问题。而从化学反应本身来看,这又是个典型的氧化还原反应,伴随着氢原子的脱出。显然,这类反应中的氢原子化学会非常有趣。不过,这是另外的故事了。

**致谢:** 非常感谢毛河光博士与 Dr. Chris. Tulk, Dr. M. Guthrie, Dr. A. dos Santos, Mr. J. Molaison, 尤其感谢李冰博士、吉诚博士、郑海燕博士和北京高压科学研究中心的各位同事。他们使我能见证、经历、创造了这么美好的故事。

### 参 考 文 献

- [1] Wigner, E.; Huntington, H. B. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 764.
- [2] Dias, R. P.; Silvera, I. F. *Science* **2017**, *355*, 715.
- [3] Goncharov, A. F.; Struzhkin, V. V. *Science* **2017**, *357*, eaam9736.
- [4] Liu, X. D.; Dalladay-Simpson, P.; Howie, R. T.; Li, B.; Gregoryanz, E. *Science* **2017**, *357*, eaan2286.
- [5] Ji, C.; Li, B.; Liu, W.; Smith, J. S.; Majumdar, A.; Luo, W.; Ahuja, R.; Shu, J.; Wang, J.; Sinogeikin, S.; Meng, Y.; Prakapenka, V. B.; Greenberg, E.; Xu, R.; Huang, X.; Yang, W.; Shen, G.; Mao, W. L.; Mao, H. K. *Nature* **2019**, *573*, 558.
- [6] Li, B.; Ding, Y.; Kim, D. Y.; Ahuja, R.; Zou, G.; Mao, H. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 18618-21.
- [7] Li, Y.; Hao, J.; Liu, H.; Li, Y.; Ma, Y. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 174712.
- [8] Somayazulu, M.; Ahart, M.; Mishra, A. K.; Geballe, Z. M.; Baldini, M.; Meng, Y.; Struzhkin, V. V.; Hemley, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *122*, 027001.
- [9] Drozdov, A. P.; Erements, M. I.; Troyan, I. A.; Ksenofontov, V.; Shylin, S. I. *Nature* **2015**, *525*, 73.
- [10] Einaga, M.; Sakata, M.; Ishikawa, T.; Shimizu, K.; Erements, M. I.; Drozdov, A. P.; Troyan, I. A.; Hirao, N.; Ohishi, Y. *Nat. Phys.* **2016**, *12*, 835.
- [11] Guthrie, M.; Boehler, R.; Tulk, C. A.; Molaison, J. J.; dos Santos, A. M.; Li, K.; Hemley, R. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2013**, *110*, 10552-6.
- [12] Zheng, H.; Li, K.; Cody, G. D.; Tulk, C. A.; Dong, X.; Gao, G.; Molaison, J. J.; Liu, Z.; Feygenson, M.; Yang, W.; Ivanov, I. N.; Basile, L.; Idrobo, J. C.; Guthrie, M.; Mao, H. K. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2016**, *128*, 12219.
- [13] Sun, J.; Dong, X.; Wang, Y.; Li, K.; Zheng, H.; Wang, L.; Cody, G. D.; Tulk, C. A.; Molaison, J. J.; Lin, X.; Meng, Y.; Jin, C.; Mao, H. K. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2017**, *56*, 6553.
- [14] 张景廉. 二论石油的无机成因. 北京: 石油工业出版社, 2014.
- [15] Hu, Q.; Kim, D. Y.; Yang, W.; Yang, L.; Meng, Y.; Zhang, L.; Mao, H. K. *Nature* **2016**, *534*, 241.

### 【作者简介】



李阔, 辽宁建平人, 北京高压科学研究中心研究员。2006 年本科毕业于北京师范大学化学学院。2011 年博士毕业于北京大学化学与分子工程学院无机化学专业, 同年赴美国卡耐基研究院地球物理实验室进行博士后研究。留美期间常驻阿贡国家实验室先进光子源高压线站、橡树岭国家实验室散裂中子源高压线站等大科学装置进行高压化学、高压晶体学方面的研究。2014 年回国加入北京高压科学研究中心建立高压化学研究组, 专注于高压下分子晶体结构变化与不饱和分子晶体聚合的机理, 探索运用高压驱动小分子晶体经由拓扑化学反应合成高维骨架材料。研究高压下固体中氢、锂等活跃原子、离子的迁移与传导, 并探索合成相关的能源材料。2017 年获中国化学会青年化学奖。2019 年成为中国化学会“青年化学家元素周期表”氢元素代言人。