

# 用分子动力学模拟水合物储氢

李小森

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

**摘要** 用分子动力学(MD)模拟方法系统研究了结构 I 型(SI)和结构 H 型(SH)氢气水合物中氢气的占据情况并确定了氢气水合物的稳定结构: SI 水合物氢气分子数小胞中为 2, 大胞中为 3; SH 水合物氢气分子数小胞中为 2, 中胞中为 2, 大胞中为 11. 分析了稳定情况下水合物各胞腔内氢气分子之间的径向分布函数(RDF), 得出了氢气分子在各胞腔内的稳定位置. 由稳定位置得到了稳定结构下氢气水合物的储氢质量分数: SI 为 5.085%, SH 为 6.467%. 与实验对比得出结论: SH 水合物稳定结构下的储氢能力最强.

**关键词** 水合物; 分子动力学模拟; 储氢; 稳定结构

**中图分类号** O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)03-0552-04

氢能以其热值高、无污染和可再生等优势而受到广泛重视, 可替代石油、天然气和煤成为清洁能源. 氢能开发的关键在于储存与运输. 目前储氢主要采用压缩储氢、液化储氢、金属氧化物储氢和碳质吸附储氢等<sup>[1]</sup>方法. 其它新方法和新技术还处在研究与开发过程中<sup>[2-5]</sup>. Lee 等<sup>[6]</sup>报道氢气水合物 SII 在  $1.2 \times 10^7$  Pa 和 270 K 条件下可达到储氢 4% (质量分数), 其中氢气双占据小胞腔、四占据大胞腔、四氢呋喃(THF)单占据大胞腔. Kim 等<sup>[7]</sup>将氢气和二氧化碳混合, 在 270 K,  $1.2 \times 10^7$  Pa 下形成水合物 SI, 并预计氢气和其它气体可以形成水合物 S I, S II 和 SH. Patchkovskii 等<sup>[8]</sup>使用稳定机理方法, 通过量子化学计算氢气占据, 发现稳定的笼子主要产生于氢气和水形成空穴壁分散相互作用. 在  $2 \times 10^8$  Pa 和 250 K 时, 2 个氢分子占据小胞腔, 3.96 个氢分子占据大胞腔. 本文在此基础上, 通过 MD 模拟从微观角度分析氢气在水合物 S I 和 SH 中的稳定结构及其稳定结构下水合物的储氢量.

## 1 模拟方法及过程

采用较精确的全原子模拟, 在正侧系综(NVT)条件下, 选用相容化合价力场(CVFF), 并采用 Ewald 方法处理长程静电相互作用, 结构优化使用最速下降法(Steepest Descent)和共轭梯度法(Conjugate Gradient). 水合物搭建采用文献[9]方法. 氧原子初始位置来源于 X 射线单晶衍射实验<sup>[10,11]</sup>, 晶格中的氢原子排列是无序的, 使用 SPC(Simple Point Charge)势能模型控制水的相互作用, 满足 Bernal-Fowler 规则<sup>[12]</sup>. 控制水分子的 H—O 键长为 0.09572 nm, 键角为  $104.52^\circ$ <sup>[13]</sup>. 水合物中各个胞腔中分别添加不同数目的氢气分子, 每次放入大胞中的氢分子数多于小胞.

首先对分子结构进行优化, 通过计算电子运动状态和分布图像, 分析大范围内的结构搜寻, 得到最优结构. 模拟过程中使用 Nose-Hoover 热浴法控制温度在 270 K, 与文献[6]实验条件一致. 其中  $Q$  参数为 0.1, 时间步长为 0.5 fs, 每 500 fs 保存一个构象, 模拟时间为 1 ns.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SI 水合物储氢分析

氢气分子范德华半径较小, 初始时在水合物空腔内运动幅度较大, 故达到平衡的时间较长, 图 1

收稿日期: 2006-02-21.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20676133), 中国科学院百人计划基金和广东省自然科学基金(批准号: 06020461)资助.

联系人简介: 李小森(1967 年出生), 男, 博士, 研究员, 从事气体水合物基础和应用技术研究. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

为 S I 水合物大、小胞腔均放一个氢气分子模拟 1 nm 体系的能量图。从图 1 可见, 初始水合物结构不稳定, 氢气分子在各个胞腔内不断运动, 能量波动较大, 约 500 ps 时能量陡然下降, 氢气分子寻找到能量最优位置, 整个体系达到平衡, 能量最小。此时水分子和氢气分子由于自身的振动和旋转在稳定位置附近振动和旋转, 能量有较小的波动。用分子动力学模拟可得到胞腔与氢气的总能量  $E_{total}$ 、空胞腔能量  $E_{cage}$  和氢气自身的能量  $E_{N_{H_2}}$  ( $N$  为胞腔中所含氢气分子数), 相互作用能  $E_{binding}$  定义为:

$$E_{binding} = E_{total} - (E_{cage} + E_{N_{H_2}}) \quad (1)$$

不同数目氢气分子置于 S I 水合物小胞腔的结合能量如表 1 所示, 其  $\Delta E_{binding}$  可表示为<sup>[14]</sup>

$$\Delta E_{binding}(N) = E_{binding}(n+1) + E_{binding}(n-1) - 2E_{binding}(n) \quad (2)$$

Table 1 Binding energy between hydrogen molecules and small cages in S I hydrate

Small cage	$E_{binding}/(J \cdot mol^{-1})$	$\Delta E/(J \cdot mol^{-1})$	Small cage	$E_{binding}/(J \cdot mol^{-1})$	$\Delta E/(J \cdot mol^{-1})$
H1	-6.7047	—	H3	-14.3186	—
H2	-11.7296	2.43593	H4	-11.7673	—

小胞腔由于空腔半径小, 能容纳氢气分子较少, 当容纳 4 个氢气分子时结合能为 -11.7673 kJ/mol, 比 3 个氢气分子结合时的结合能(-14.3186 kJ/mol)大, 说明此时胞腔已经达到饱和。公式只能计算出 1 个  $\Delta E_{binding}$  值, 若此值为正, 表明小胞中 2 个氢分子比 1 个氢分子结构稳定, 而 3 个氢气分子时小胞已饱和, 可见, S I 水合物小胞腔中氢气分子数为 2 时结构最稳定, 这与文献[7]结论相同, 证明模拟的方法正确可靠。据此模拟并计算各个数目的氢气分子与大胞腔的结合能, 结果见表 2。

Table 2 Binding energy between hydrogen molecules and large cages in S I hydrate

Large cage	$E_{binding}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta E_{binding}/(kJ \cdot mol^{-1})$	Large cage	$E_{binding}/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta E_{binding}/(kJ \cdot mol^{-1})$
1(H)	-6.0915	—	5(H)	-23.6090	0.0552
2(H)	-12.0812	0.2821	6(H)	-25.7154	—
3(H)	-17.7888	2.0490	7(H)	-25.0921	—
4(H)	-21.4474	1.4970			

当容纳 7 个氢气分子时结合能为 -25.0921 kJ/mol, 比容纳 6 个分子时的 -25.7154 kJ/mol 大, 说明容纳 6 个分子时胞腔已经达到饱和。计算得到氢气分子数为 3 时  $\Delta E_{binding}$  值最正, 表示此时结构最稳定。

分析稳定结构下水合物胞腔中氢气分子的径向分布函数(RDF), 结果见图 2。从小胞的  $H_2-H_2$  RDF 图中第一个峰的位置可以得出, 小胞中 2 个氢气分子的间距大约为 0.238~0.251 nm, S I 的小胞与 S II 的小胞结构相同, 空腔半径相近。本文模拟结果与实验得出的氢气分子双占据 S II 水合物小胞时, 氢气分子分布距离为 0.247 nm<sup>[8]</sup> 结果相近。

图 3(A)表示 2 个氢气分子在水合物 S I 小胞中的稳定结构, 并标出了氢分子之间距离。

同理分析大胞中的氢气分子之间的 RDF(图 2), 从图 2 可知, 大胞中 3 个氢气分子之间的距离约为 0.247~0.288 nm。

图 3(B)表示 3 个氢气分子在水合物 S I 大胞中的稳定结构, 由图 3 可看出, 3 个氢气分子均匀地分布于大胞腔内。

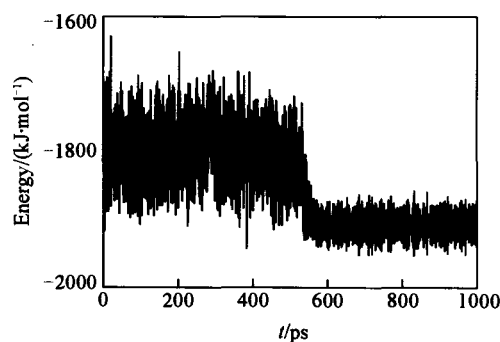


Fig. 1 Fluctuant energy of simulating in S I hydrogen hydrate

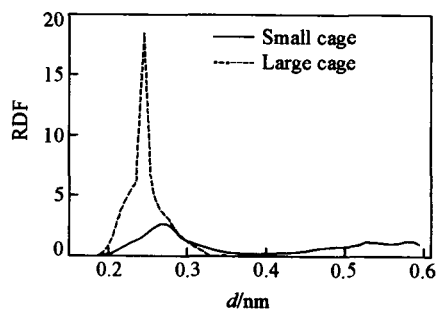


Fig. 2 RDFs for hydrogen-hydrogen in S I hydrate

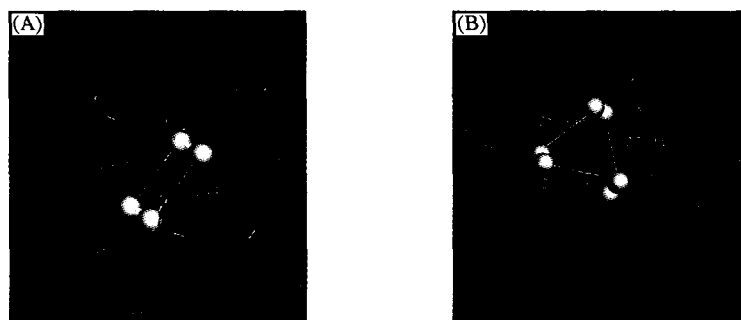


Fig. 3 Stable structure of hydrogen hydrate in SI

Real line for water molecular; white ball for hydrogen; the dashed line for H-bond(the same as follows).

(A) Two H<sub>2</sub> molecules in small cages; (B) three H<sub>2</sub> molecules in big cages.

### 2.2 SH 水合物储氢分析

六方结构的 H 型(SH)水合物含有三种胞腔,是水合物三种结构中最复杂的,其中小胞腔结构与 S I 水合物的小胞腔结构相同.取两个氢气分子放入小胞腔中,分析中胞和大胞的稳定结构.

表 3 列出氢气分子与中胞腔和大胞腔的结合能.从表 3 可见,氢气分子数为 3 时已经达到饱和,氢气分子数为 2 时,  $\Delta E_{\text{binding}}$  值为正,由此可知,SH 水合物的中胞腔中氢气分子数为 2 时结构最稳定.

Table 3 Binding energy between hydrogen molecules and middle or large cages in SH hydrate

Cage	No.	$E_{\text{binding}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{binding}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	Cage	No.	$E_{\text{binding}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta E_{\text{binding}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Middle	1(H)	-6.5557	—	Large	10(H)	-47.9632	-0.6991
	2(H)	-12.5107	1.8854		11(H)	-52.8985	2.8172
	3(H)	-16.5803	—		12(H)	-55.0166	0.9000
	4(H)	-16.0274	—		13(H)	-56.2347	-2.9470
Large	7(H)	-35.5492	—		14(H)	-60.3998	0.8289
	8(H)	-39.1060	-1.0642		15(H)	-63.7360	1.3687
	9(H)	-43.7270	0.3848	16(H)	-65.7035	—	

SH 水合物大胞的空腔半径较大,放入氢气分子较少时结构不稳定,笼状结构容易坍塌,因此放入较多的氢气分子.氢气分子数超过 16 时笼型结构破坏,水合物结构不稳定.氢气分子数为 11 时  $\Delta E_{\text{binding}}$  值最大,此时水合物结构最稳定(表 3).从 SH 水合物胞腔中氢气分子之间的 RDF(图 4)可以得到,小胞腔中氢气分子之间距离约为 0.244 nm,与氢气在 S I 水合物小胞中稳定结构一致.中胞腔中的氢气分子之间距离为 0.229 ~ 0.288 nm,大胞腔中的氢气分子之间距离为 0.232 ~ 0.321 nm.氢气分子在水合物 SH 胞腔内的稳定结构见图 5(A) ~ (C).

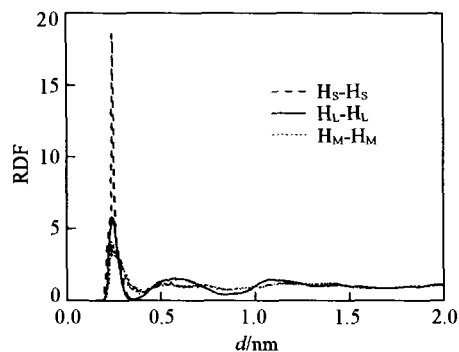


Fig. 4 RDFs for hydrogen-hydrogen in SH hydrate

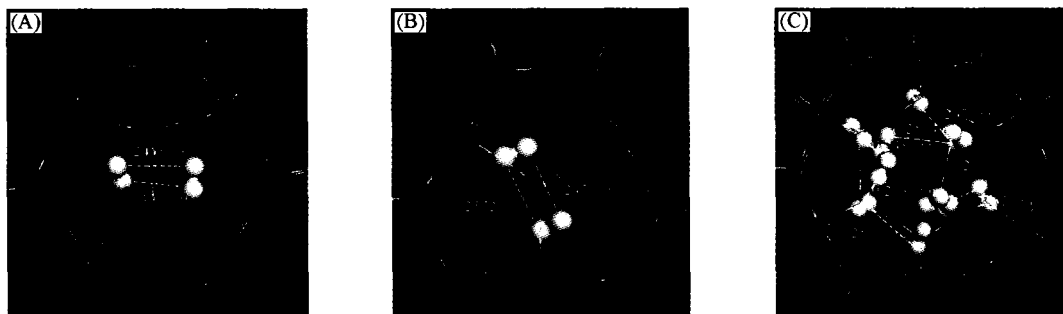


Fig. 5 Stable structure of hydrogen hydrate in SH

(A) Two H<sub>2</sub> molecules in small cages; (B) two H<sub>2</sub> molecules in big cages; (C) eleven H<sub>2</sub> molecules in big cages.

### 2.3 水合物储氢量分析

氢气在稳定结构下能长久存储, 分析氢气水合物稳定结构下氢气的储存量. 稳定结构下氢气水合物可由式(3)计算得到水合物单晶胞中所含氢气的质量  $m(\text{H}_2)$ :

$$m(\text{H}_2) = \frac{(n_S + n_M + n_L) \times (2.0158 \times 10^{-3})}{6.02 \times 10^{23}} \quad (3)$$

式中,  $n_S$ ,  $n_M$ ,  $n_L$  分别表示小、中、大胞中氢气的占有数目,  $1 \text{ m}^3$  氢气水合物中含有氢气的质量为

$$M(\text{H}_2) = (1/V) \times m(\text{H}_2) \quad (4)$$

式中,  $V$  表示水合物单晶胞体积, 由计算的水合物晶体中氢气储量(表4)可见, SH 的储氢能力最强.

Table 4 The hydrogen storage capacities in SI hydrate and SH hydrate ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

Hydrate	$V/\text{m}^3$	$n_S$	$n_M$	$n_L$	$m(\text{H}_2)/\text{kg}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{kg}$	$M(\text{H}_2)$	$\omega(\%)$
SI	$1.6823 \times 10^{-27}$	4	0	18	$7.367 \times 10^{-26}$	$1.375 \times 10^{-24}$	63.187	5.085
SH	$1.2994 \times 10^{-27}$	6	4	11	$7.032 \times 10^{-26}$	$1.017 \times 10^{-24}$	53.69	6.467

### 参 考 文 献

- [1] NI Meng(倪萌), Leung M. K. H., Sumathy K.. Renewable Energy(可再生能源)[J], 2005, (1): 35—37
- [2] Mao W. L., Mao H. K., Goncharov A. F., et al.. Science[J], 2002, 297: 2247—2249
- [3] Mao W. L., Mao H. K.. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. [J], 2004, 101: 708—714
- [4] Florusse L. J., Peters C. J., Schoonman J., et al.. Science[J], 2004, 306: 469—471
- [5] Lokshin K. A., Zhao Y. S., He D., et al.. Phys. Rev. Lett. [J], 2004, 93(1—4): 125503—125506
- [6] Lee H., Lee J. W., Kim D. Y., et al.. Nature[J], 2005, 434: 743—746
- [7] Kim D. Y., Lee H.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, 127: 9996—9997
- [8] Patchkovskii S., Tse J. S.. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. [J], 2003, 100(25): 14645—14652
- [9] Storr M. T., Taylor P. C., Monfort J. P., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, 126: 1569—1576
- [10] Udachin K. A., Ratcliffe C. I., Ripmmeester J. A.. J. Supramol. Chem. [J], 2002, 2: 405—410
- [11] Kirchner M. T., Boese R., Billups W. E., et al.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, 126: 9407—9412
- [12] Bernal J. D., Fowler R. H.. J. Chem. Phys. [J], 1933, 1: 515—523
- [13] Wei C., Yu Z. H.. Chin. Phys. Lett. [J], 2002, 19: 609—613
- [14] Nagata T., Aoyagi M., Iwata S.. J. Phys. Chem. A. [J], 2004, 108: 683—690

## Molecular Dynamics Simulation of Storage Hydrogen in Hydrate

LI Xiao-Sen

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract** The structures of hydrogen hydrates with structure I (SI) and structure H(SH), are studied systematically with molecular dynamics simulation, and the stable structures of hydrogen hydrates are obtained. The structures shows the occupation of hydrogen: there are two  $\text{H}_2$  molecules in a small cage and three  $\text{H}_2$  molecules in a big cage in SI hydrate; there are two  $\text{H}_2$  molecules in a small cage, two  $\text{H}_2$  molecules in a middle cage, eleven  $\text{H}_2$  molecules in a big cage in SH hydrate. The radial distribution function(RDF) for hydrogen-hydrogen in each cage of hydrogen hydrate is also investigated. Furthermore, the stable positions of hydrogen in each cage are determined. With these stable positions, the hydrogen storage capability of the hydrate is 5.085% (mass fraction) for SI and 6.467% (mass fraction) for SH. Compared to experiment, it is found that the hydrogen storage capacity of the SH hydrate with the stable structure is most excellent.

**Keywords** Hydrate; Molecular dynamics simulation; Hydrogen storage; Stable structure

(Ed.: V, I)