

用水合物储存氧气的计算化学模拟研究*

Computational Chemistry Modeling of the Oxygen Storage in Clathrate Hydrates

曾 军^{1,2},杜奇石^{1,3},谢能中¹,黄日波¹

ZENG Jun^{1,2},DU Qi-shi^{1,3},XIE Neng-zhong¹,HUANG Ri-bo¹

(1. 广西科学院,非粮生物质酶解国家重点实验室,国家非粮生物质能源工程技术研究中心,广西南宁 530007;2. 广西锦翰环保公司,广西南宁 530007; 3. 美国戈登生命科学研究所,MA 02478,USA)

(1. State Key Laboratory of Non-food Biomass and Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-food Biorefinery, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi 530007, China; 2. Guangxi Jinhan Environmental Protection Company, Nanning, Guangxi 530007, China; 3. Gordon Life Science Institute, 53 South Cottage Road, Belmont, MA 02478, USA)

摘要:【目的】用水合物在常温常压下能够储存氧气,在清洁能源、军事、航天、环境和生态保护等方面都有重大潜在应用,本文主要探讨水合物储氧的最佳比例和稳定性。【方法】在由 20 个水分子组成的正十二面体水合物 5^{12} 结构单元中分别放置 1~3 个氧分子,用量子化学方法优化氧分子簇(O_2 , $2O_2$, $3O_2$)与水合物 5^{12} 结构单元的作用结构,并计算水合物稳定能。【结果】在边长为 2.82Å 的水合物 5^{12} 结构单元中放置 1 个和 2 个氧分子时得到吸引的稳定能;当储存 3 个氧分子时水合物单元与氧分子簇间的稳定能转为排斥。【结论】当边长为 2.82Å 时,在水合物 5^{12} 结构单元中最多可以存储 2 个氧分子。氧分子从水合物 5^{12} 结构单元中逃逸的势垒高达~200 kJ/mol,远高于氢分子的逃逸势垒~80 kJ/mol。

关键词:水合物储氧 清洁能源 量子化学 逃逸势垒 储存密度

中图分类号:TQ013.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2014)06-0652-04

Abstract:【Objective】Storage of oxygen molecules (O_2) in clathrate hydrate at ambient condition has many potential applications, such as clean energy, environment and ecology protection, shuttle, space rocket, submarine and so on. 【Methods】The clathrate hydrate of oxygen molecules is studied by using quantum chemical methods Hartree-Fock, B3LYP and MP2. 【Results】When 1 or 2 oxygen molecules are included in the 5^{12} hydrate cell with side length 2.82Å, the stable energy is attractive. When 3 oxygen molecules are trapped in the 5^{12} cell, the stable energy turns to repulsive. 【Conclusion】When the side length is 2.82Å, at most 2 oxygen molecules can be stored in a 5^{12} hydrate cell. The escaping energy barrier of oxygen molecule is 200 kJ/mol, which is much higher than the escaping energy barrier 74 kJ/mol of hydrogen molecules.

Key words: oxygen-hydrate clathrate, clean energy, quantum chemistry, escaping barrier, storing density

【研究意义】气体水合物是由非极性气体分子和

水分子的笼状冰晶结构组成的分子包合物。水合物中的气体分子通常有 CH_4 , H_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , Ar, Kr, 和 Xe 等^[1,2]。气体水合物广泛存在于自然界,最常见的是甲烷水合物,俗称“可燃冰”。可燃冰矿藏存于 1000~3000 m 深的海洋大陆架,估计存储量是陆地煤、石油、天然气总量的两倍,是最大的潜在清洁能源

收稿日期:2014-08-19

作者简介:曾 军(1972-),男,工程师,主要从事环保和能源工程研究。

* 国家自然科学基金项目(31370716 和 31360207)资助。

源^[1~3]。我国南海有丰富的可燃冰储藏。最常见的水合物结构有 S-I 和 S-II 两种类型^[1]。其中 S-I 的基本结构单元中有 2 个小的 5^{12} 晶格和 6 个较大的 $5^{12}6^2$ 晶格。而 S-II 的结构单元中有 16 个 5^{12} 晶格和 8 个 $5^{12}6^4$ 晶格^[1]。4 种晶格的结构(5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$) 见图 1。【前人研究进展】近年来气体水合物在清洁能源和生态、环境保护的应用研究非常广泛^[4,5], 其中讨论最多的是水合物储氢。与其它储氢方式相比, 水合物储氢有许多优点。如存储密度大, 无需低温高压, 气体氢容易释放, 成本低, 无污染等。水合物储氢的理论研究和实验都有很大进展, 显示了光明的前景^[6~14]。【本研究切入点】我们认为, 气体水合物储氧也有重要的应用前景, 在许多场合与水合物储氢一样重要。如以液态氢和液态氧为燃料的高能火箭, 不依赖于空气的潜艇等方面, 都需要大量的氧气储存。在这些方面氧气的水合物储存可能有潜在的应用价值。【拟解决的关键问题】用计算化学的方法模拟氧气与水合物的相互作用, 优化氧气分子簇与水合物 5^{12} 晶格的作用结构, 计算结合能, 探讨水合物储氧的最佳比例和稳定性。

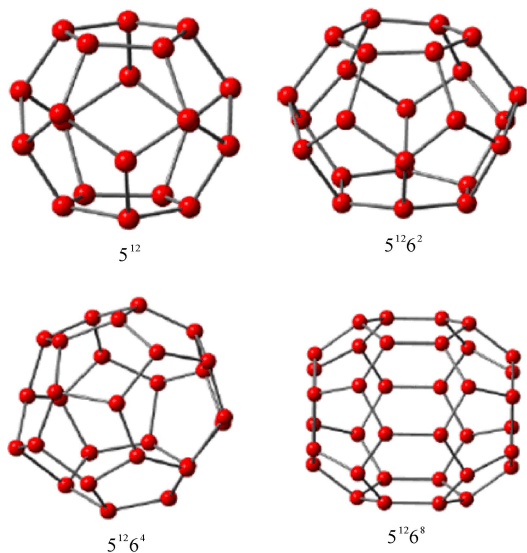


图 1 4 种基本的水合物晶格(5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$) 的结构

Fig. 1 The structures of four types of hydrate cages (5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$)

1 研究方法

计算化学是研究气体水合物的重要方法^[15~18], 它的最大优点是用计算机模拟实验上难以实现的复杂条件, 为实验找出较好方案。水合物最小的 5^{12} 晶格是由 20 个水分子组成的正 12 面体, 每个面是 5 个水分子组成的正五边形, 水分子间由氢键连接, 如图 2(a) 和 (b) 所示。我们采用甲烷水合物的实验边长

$R_{OO} = 2.82 \text{ \AA}$ (R_{OO} 是相邻两个水分子的氧原子间的距离)^[1]。在量子化学里, 20 个水分子组成的体系属于较大的体系, 故本文采用 HF/6-311+G(d,p) 和 B3LYP/6-311+G(d,p) 方法^[15,19~21], 在曙光 5000 工作站上完成全部计算。

从计算化学的角度探讨气体水合物的稳定性尚属较新的概念, 本文尝试用量子化学的理论给出气体水合物的稳定能的定义。气体水合物的解离能是水合物全部分解为分子的能量差,

$$\Delta E_{\text{diss}} = E_{\text{cell}}(\text{cluster}) - \sum_i^n E_{w,i} - \sum_j^m E_{\text{mol},j} \approx \Delta E_{\text{H-b}} + \Delta E_{\text{cell-guest}} + \Delta E_{\text{clst}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{cell}}(\text{cluster})$ 是包含有客体分子簇的晶格的总能量, $E_{w,i}$ 是水分子单体的能量, $E_{\text{mol},j}$ 是客体分子的单体能量。离解能 ΔE_{diss} 由 3 部分能量贡献组成: 水分子间的氢键能 $\Delta E_{\text{H-b}}$, 客体分子簇与水晶格的作用能 $\Delta E_{\text{cell-clst}}$, 以及客体分子簇内部的作用能 ΔE_{clst} 。氢键能 $\Delta E_{\text{H-b}}$ 的计算公式为

$$\Delta E_{\text{H-b}} = E_{\text{cell}}(\text{empty}) - \sum_i^n E_{w,i}, \quad (2)$$

式中 $E_{\text{cell}}(\text{empty})$ 是空的水分子晶格的能量。客体分子簇与水晶格的作用能 $\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 的计算为

$$\Delta E_{\text{cell-clst}} = E_{\text{cell}}(\text{cluster}) - E_{\text{cell}}(\text{empty}) - E_{\text{clst}}, \quad (3)$$

式中 E_{clst} 是客体分子簇的能量。客体分子簇内部的作用能 ΔE_{clst} 为

$$\Delta E_{\text{clst}} = E_{\text{clst}} - \sum_j^m E_{\text{mol},j}. \quad (4)$$

解离能 ΔE_{diss} 不能作为气体水合物的稳定性度量, 因为水合物的氢键能 $\Delta E_{\text{H-b}}$ 的数量级在 -1300 kJ/mol , 远大于其它 2 个能量项 ($\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 和 ΔE_{clst} 都小 100 kJ/mol)。氢键能 $\Delta E_{\text{H-b}}$ 的少许波动都会完全掩盖其它 2 个能量项的变化。在水分子晶格边长固定的条件下 ($R_{OO} = 2.82 \text{ \AA}$) 氢键能 $\Delta E_{\text{H-b}}$ 基本是一个常数。我们定义气体水合物晶格的稳定能 ΔE_{stable} 如下,

$$\Delta E_{\text{stable}} = E_{\text{cell}}(\text{cluster}) - E_{\text{cell}}(\text{empty}) - \sum_j^m E_{\text{mol},j} \approx \Delta E_{\text{cell-clst}} + \Delta E_{\text{clst}}. \quad (5)$$

根据式 5 的定义, 气体水合物晶格的稳定能 ΔE_{stable} 受 2 个因素的影响: 客体分子簇与水晶格的作用能 $\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 和客体分子簇内部的作用能 ΔE_{clst} 。客体分子簇与水晶格的作用能 $\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 通常是相互吸引的作用(负能量值), 但由于晶格内狭小的空间和水分子的静电场, 客体分子簇内部的作用能 ΔE_{clst} 往往是排斥的作用(正能量值)。客体分子簇内部的作用能

ΔE_{clst} 的排斥作用随气体分子的数目而急剧上升,随晶格空间的加大而下降。

2 结果与分析

用量子化学方法计算氧分子簇($\text{O}_2, 2\text{O}_2, 3\text{O}_2$)在水合物 5^{12} 晶格里的稳定能(ΔE_{stable})、氧分子簇与水合物 5^{12} 晶格的作用能($\Delta E_{\text{cell-clst}}$)和氧分子簇内部的作用能(ΔE_{clst}),以及氧分子从水合物 5^{12} 晶格中逃离的势能曲线。

2.1 氧分子簇在水合物 5^{12} 晶格里的作用能

氧气水合物中的各种作用能与水合物晶格的边长关系密切,计算时采用甲烷水合物的实验边长 $R_{\text{OO}} = 2.82\text{\AA}$ (两个相邻水分子的氧原子间的距离)^[1,2]。首先计算边长为 2.82\AA 的水合物 5^{12} 空晶格的能量 E_{cell} (empty),氧分子的优化能量 E_{O_2} 和氧分子的优化键长 R_{O} 。表 1 列出了氧分子的单线态和三线态的能量,可以看出三线态的能量明显低于单线态,但二者在分子间相互作用方面的能量差别很小。故在氧分子水合物的计算中我们统一使用单线态氧分子。

表 1 氧分子(单线态和三线态)的能量和水合物 5^{12} 晶格(边长 2.82\AA)的能量

Table 1 The energies of oxygen molecule and the energy of hydrate 5^{12} cell

氧分子	HF/6-311+G(d,p)		B3LYP/6-311+G(d,p)	
	Energy(a. u.)	Bond(\AA)	Energy(a. u.)	Bond(\AA)
O_2 (单线态)	-149.579234	1.1540	-150.308956	1.2054
O_2 (三线态)	-149.6641408	1.1584	-150.3704172	1.2236
5^{12} 晶格	-1521.19272	2.82^a	-1529.452784	2.82^a

a:水合物 5^{12} 晶格的两个相邻水分子的氧原子间的距离($R_{\text{OO}} = 2.82$)。

a:Distance between two oxygen atoms 5^{12} hydrate cage($R_{\text{OO}} = 2.82$)。

在边长 $R_{\text{OO}} = 2.82\text{\AA}$ 的 5^{12} 晶格(图 2a)内分别放置 1~3 个氧分子($\text{O}_2, 2\text{O}_2, 3\text{O}_2$),用 HF/6-311+G(d,p)和 B3LYP/6-311+G(d,p)两种方法按式 3、式 4、式 5 计算稳定能(ΔE_{stable})和两个能量项($\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 和 ΔE_{clst}),结果列于表 2。优化后的氧分子簇($\text{O}_2, 2\text{O}_2, 3\text{O}_2$)在水合物 5^{12} 晶格中的位置和结构见图 2(b~d)。

表 2 氧分子簇($\text{O}_2, 2\text{O}_2, 3\text{O}_2$)在水合物 5^{12} 晶包中的稳定能和其它能量项

Table 2 The interaction energies of oxygen molecule clusters ($\text{O}_2, 2\text{O}_2, 3\text{O}_2$) in 5^{12} hydrate cell

氧分子	HF/6-311+G(d,p)			B3LYP/6-311+G(d,p)		
	$\Delta E_{\text{cell-clst}}$	ΔE_{clst}	ΔE_{stable}	$\Delta E_{\text{cell-clst}}$	ΔE_{clst}	ΔE_{stable}
O_2 @ 5^{12}	-6.923	--	-6.923	-7.757	--	-7.757
2O_2 @ 5^{12}	-9.243	+15.235	+5.992	-10.546	+6.814	-3.732
3O_2 @ 5^{12}	-11.472	+22.725	+11.253	-13.472	+19.725	+6.253

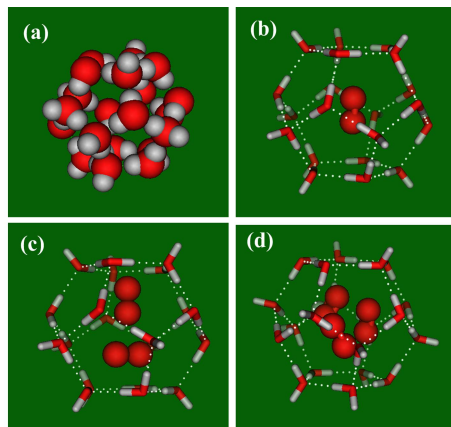


图 2 水合物 5^{12} 晶格中的氧分子簇($\text{O}_2, 2\text{O}_2, 3\text{O}_2$)

Fig. 2 The oxygen molecular clusters in the 5^{12} hydrate cages

根据 B3LYP/6-311+G(d,p)的计算结果,水合物 5^{12} 晶格内放置 1 个氧分子时,由于不存在氧分子簇内的作用能($\Delta E_{\text{clst}} = 0$),氧分子簇-水合物晶格作用能 $\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 与稳定能 ΔE_{stable} 相同,都是 -7.757 kJ/mol;当晶格内放置 2 个氧分子时,虽然氧分子簇-晶格作用能 $\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 给出了更强的吸引的贡献(负能量值 -10.546),但氧分子簇内的两个氧分子呈现很强的排斥作用(正能量值 $+6.814$),导致稳定能 ΔE_{stable} 下降到 -3.732 kJ/mol。当水合物 5^{12} 晶格内容纳 3 个氧分子时,氧分子簇-晶格作用能 $\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 的吸引贡献进一步加强(负能量值 -13.472),但由于晶格内的狭小空间,3 个氧分子间的排斥作用进一步加强(正能量值 $+19.725$),导致稳定能 ΔE_{stable} 成为排斥的不稳定作用(正能量值 $+6.253$)。

2.2 氧分子逃离水合物 5^{12} 晶格的势垒

把一个氧分子置于水合物 5^{12} 晶格的中心,通过正十二面体的一个五边形表面的中心,沿直线方向逃离晶格,如图 3(a)所示。按下式计算逃离能,

$$\Delta E_{\text{escape}} = E_{\text{cell}}(\text{O}_2, R) - E_{\text{cell}}(\text{O}_2, 0), \quad (6)$$

式中 $E_{\text{cell}}(\text{O}_2, 0)$ 是氧分子位于晶格中心的能量, $E_{\text{cell}}(\text{O}_2, R)$ 是氧分子与晶格中心的距离为 R 时的能量。氧分子的逃离能 ΔE_{escape} 作为距离 R 的曲线示于图 3(b),为了便于对比,图 3(a)给出了氢分子的逃离能曲线。由图 3 可以看出,氧分子在水合物 5^{12} 晶格中的逃逸势垒高达 210 kJ/mol,远大于氢分子的逃逸势垒 80 kJ/mol。

3 结论

氧分子在水合物晶格中的稳定能(ΔE_{stable})受两种相反因素的影响:氧分子簇与水合物 5^{12} 晶格的作用能($\Delta E_{\text{cell-clst}}$)和氧分子簇内部的作用能(ΔE_{clst})。

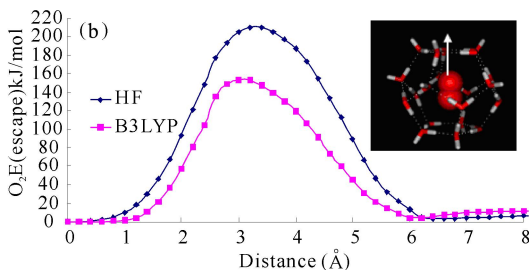
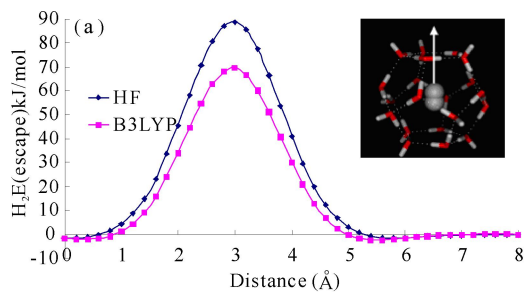


图3 势能曲线,(a)氢分子从水合物 5^{12} 晶格中逃离的势能曲线;(b)氧分子从水合物 5^{12} 晶格中逃离的势能曲线。

Fig. 3 The curves of escaping potential energy of hydrogen molecule and oxygen molecule from the 5^{12} cage

氧分子簇和水合物晶格间通常为相互吸引的作用, $\Delta E_{\text{cell-clst}}$ 为负能量值。由于水合物 5^{12} 晶格的狭小空间和水分子的高静电势,在水合物晶格中氧分子簇内部通常是相互排斥的作用, ΔE_{clst} 为正值,并且随氧分子数目的增加而急剧增加。受这两种因素的影响,水合物 5^{12} 晶格中最多能储存2个氧分子。该结论是在边长 $R_{00}=2.82\text{\AA}$ 的 5^{12} 晶格中得出的。如果边长加大(如 2.84\AA 或 2.86\AA),或在较大的晶格中($5^{12}6^2$, $5^{12}6^4$, $5^{12}6^8$),容纳氧分子的数目可能会加大。氧分子在水合物 5^{12} 晶格中的逃逸势垒高达 210 kJ/mol ,远大于氢气分子的逃逸势垒 80 kJ/mol 。

参考文献:

[1] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gas[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998.
 [2] Sloan E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 3rd ed. London: CRC Press, 2008.
 [3] Kvenvolden K A. Gas hydrate and humans[J]. Ann NY Acad Sci, 2000, 912: 17-22.
 [4] Gudmundsson J S, Parlaktuna M, Khokhar A A. Storing natural-gas as frozen hydrate[J]. SPE Prod Fac, 1994; 9(1): 69-73.
 [5] Duc N H, Chauvy F, Herri J M. CO_2 capture by hydrate crystallization-A potential solution for gas emission of steelmaking industry [J]. Energy Convers Manage, 2007, 48(4): 1313-1322.
 [6] Veluswamy H P, Kumar R, Linga P. Hydrogen storage in clathrate hydrates; Current state of the art and future directions[J]. Appl Energy, 2014, 122: 112-132.

[7] Florusse L J, Peters C J, Schoonman J, et al. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate[J]. Science, 2004, 306(5695): 469-471.
 [8] Sloan E D. Introductory overview: Hydrate knowledge development[J]. Am Mineral, 2004, 89(8-9): 1155-1161.
 [9] Lunine J, Stevenson D. Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer solar system[J]. Astrophys J Suppl Ser, 1985, 58: 493-531.
 [10] Vos W L, Finger L W, Hemley R J, et al. Novel H_2 - H_2O clathrates at high pressures[J]. Phys Rev Lett, 1993, 71: 3150-3153.
 [11] Lee H, Lee J W, Kim D Y, et al. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage [J]. Nature, 2005, 434(7034): 743-746.
 [12] Strobel T A, Taylor C J, Hester K C, et al. Molecular hydrogen storage in binary THF- H_2 clathrate hydrates [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(34): 17121-17125.
 [13] Strobel T A, Koh C A, Sloan E D. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials [J]. Fluid Phase Equilib, 2007, 261(1-2): 382-389.
 [14] Sugahara T, Haag J C, Prasad P S R, et al. Increasing hydrogen storage capacity using tetrahydrofuran[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(41): 14616-14617.
 [15] Du Q S, Liu P J, Deng J. Empirical correction to molecular interaction energies in density functional theory (DFT) for methane hydrate simulation [J]. J Chem Theory Comput, 2007, 3(5): 1665-1672.
 [16] Du Q S, Li D P, Liu P J, et al. Molecular potential energies in dodecahedron cell of methane hydrate and dispersion correction for DFT [J]. J Mol Graphics and Modelling, 2008, 27: 140-146.
 [17] Patchkovskii S, Tse J S. Thermodynamic stability of hydrogen clathrates [J]. Proc Nat Acad Sci USA, 2003, 100(25): 14645-14650.
 [18] Cao Z, Tester J W, Trout B L. Computation of the methane-water potential energy hypersurface via ab initio methods [J]. J Chem Phys, 2001, 115: 2550-2559.
 [19] Lein M, Dobson J F, Gross E K U. Toward the description of van der Waals interactions within density functional theory [J]. J Comput Chem, 1999, 20(1): 12-22.
 [20] Tao J, Perdew J P. Test of a nonempirical density functional; Short-range part of the van der Waals interaction in rare-gas dimers [J]. J Chem Phys, 2005, 122: 114102-114107.
 [21] Zhechkov L, Heine T, Patchkovskii S, et al. An efficient a posteriori treatment for dispersion interaction in density-functional-based tight binding [J]. J Chem Theor Comput, 2005, 1(5): 841-847.

(责任编辑:尹 闯)