

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.04.022

s-III型低密度甲烷气体水合物物性的理论研究

李旭升^{1,2}, 韩旭³, 闫培¹, 朱超杰¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000; 2. 中国矿业大学化工学院, 徐州 221116;
3. 河南理工大学物理与电子信息学院, 焦作 454000)

摘要: 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法研究了 s-III 型水分子笼状结构和 s-III 型 CH₄ 气体水合物笼状结构的晶格常数、体弹模量等基本物性参数, 发现在 0~2.6 GPa 压强范围内两种笼状结构均可以稳定存在, 晶胞体积随着压强增大而近似线性减小. s-III 型 CH₄ 气体水合物中由于 CH₄ 分子间的作用力导致甲烷水合物体积发生膨胀, 但是体积增大幅度较小且比较均匀, 平均增幅在 3.97% 左右. 最后根据能带结构和电子态密度计算结果发现 s-III 型 CH₄ 气体水合物为绝缘体, 不具有导电性.

关键词: 气体水合物; 结构性质; 高压; 第一性原理

中图分类号: O521+.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)04-0717-04

Theoretical study on physical properties of s-III low density methane hydrate

LI Xu-Sheng^{1,2}, HAN Xu³, YAN Pei¹, ZHU Chao-Jie¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. School of Chemical Engineering and technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;
3. School of Physics and Electronic Information, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: In this paper, based on the first-principles method the physical parameters such as lattice constants and bulk moduli of water molecules clathrate and methane hydrate with s-III type are studied. Both the two cage structures can be stable in the pressure range of 0~2.6 GPa, and the volume decreases approximately linearly with the increasing pressure. The volume of methane hydrate with the s-III type expands due to the interactions between CH₄ molecules, but the increase of volume is smaller and uniform with an average increase magnitude of about 3.97%. Finally, it is found that the methane hydrate with s-III type is an insulator and not conductive according to the calculated band structure and electronic density of states of methane hydrate with s-III type.

Keywords: Methane hydrate; Structural properties; High pressure; First-principles

1 引言

气体水合物是海底或极地的永久冻土中轻质气体(CH₄、C₂H₆、C₃H₈、CO₂、H₂S等)和水在低温和高压下生成的类似冰状的固体结晶物质. 气体

水合物的应用研究主要在以下三个方面:(1)车用燃料;(2)天然气水合物运输;(3)CO₂埋藏. 要实现上述三个方面的应用,我们首先需要解决的是气体水合物的形成及稳定性问题. 气体水合物是由作为主体的水分子通过氢键作用形成不同形状不

收稿日期: 2018-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(11404099); 河南理工大学杰出青年基金(J2014-05)

作者简介: 李旭升(1979-), 男, 副教授, 主要研究方向为新材料物性研究.

通讯作者: 韩旭. E-mail: hanxu@hpu.edu.cn

同大小的笼,作为客体的气体分子居于笼中形成的化合物。

目前自然界发现的笼状气体水合物主要有三种结构:sI(立方),sII(立方)和sH(六角).实验室在更高的压力下发现了sT(四角)、sO(正交,又称为“filled ice”结构)和半笼状水合物等新结构^[1-3],但是这些结构目前仅存在于实验室.通过X射线衍射实验研究气体水合物的成核和长大过程发现,结晶水合物形成的初期是由两个晶胞形成的局域笼状结构^[4].Smirnov等人通过分子动力学模拟,发现了一种奇特的管道状水合物结构C₀-II^[5],不同于之前发现的笼状包合物结构。

对气体水合物结构及形成机制的探索方兴未艾,气体水合物的笼型结构不但与客体分子的大小、类型以及分子性质有关,而且因所处环境条件的不同而不同,因此注定了其结构的复杂性.我们知道无定型的冰在高压下可以形成更加致密的无定型结构^[6],同样地笼型水合物在压力作用下也可形成无定型结构,这在Tanaka等人的研究中被证实^[7].随后通过中子散射实验更为详细地报道了不同压强和温度条件下CH₄笼状水合物的结构变化过程,即:温度为100 K,压强在3.2 GPa时,CH₄笼状水合物坍塌形成致密的无定型结构;温度为220 K,压强在1.5~4.0 GPa范围内时,CH₄和H₂O二元体系处于亚稳态^[8].然而,Hirai等人通过原位X射线衍射和拉曼光谱研究发现当压强为0.8 GPa时,sI结构的甲烷气体水合物分解为六角结构;压强为1.6 GPa时,发生六角结构到斜方晶系结构的相变;压力在2.1~7.8 GPa范围内,会产生一更加致密的斜方相^[9],并没有发现无定型结构的出现. Baumert等人也证实在温度为298 K压强在2.1 GPa时,CH₄气体水合物形成空间群为Imcm的正交相晶体^[10],同样没有发现无定型结构.因此,我们可以看出在不同压力和温度条件下,气体水合物的结构是非常复杂多变的。

气体水合物性质在理论研究方面,近几年取得了一定的进展. Román-Pérez小组利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了水分子形成的笼状结构对客体分子CH₄,CO₂和H₂的吸附能、客体分子的位置,并根据吸附能预测了吸附客体分子的数量^[11].这些结论都是以气体水合物sI和sH结构为基础的,对不同压力和温度条件下结构的合理性并没有考证. Huang等人预测到一个由48个水分子形成的新型低密度水笼子结构,并且认为一

定比例的气体客体分子包裹其中可以稳定存在^[12].在气体水合物性质的理论研究中,结构及相稳定性是首先要解决的问题,是展开其性能研究的基础.关于此结构气体水合物性质的研究报道还很少,因此本文利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法,对这类新型低密度水笼子形成的气体水合物结构及稳定性进行研究。

2 计算方法和模型

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法,平面波截断能为340 eV,交换关联能采用广义梯度近似(GGA),交换关联势取Perdew Burke Ernzerhof(PBE)^[13]形式.并用超软赝势^[14],分别把C原子的2s²2p²、H原子的1s¹、O原子的2s²2p⁴作为价电子,其它轨道电子视为芯电子.自洽计算时总能量收敛设为 1.0×10^{-6} eV/atom.

3 结果与讨论

3.1 结构性质

甲烷气体水合物主要成分是甲烷分子与水分子.外表上看它像冰霜,从微观上看其分子结构就像一个一个“笼子”,由若干水分子组成一个笼子,每个笼子里“关”一个或者多个气体分子.在高压低温条件下,水分子通过氢键紧密缔合成三维网状体.在常压常温下甲烷非常容易从气体水合物中释放出来,将这些气体收集起来就可利用.在甲烷气体水合物中,实验上发现甲烷气体分子和水分子数目的比例约为1:5.26,因此在我们的理论模型中设定甲烷气体分子和水分子数目的比例为1:6.通过结构优化,得到如图1所示的48个水分子形成的s-III型笼状结构图和s-III型CH₄气体水合物结构图。

计算得到零压下s-III型水分子笼状结构和s-III型CH₄气体水合物的晶格常数 a 、晶胞体积 V_0 以及体弹模量 B_0 ,如表1所示.结果发现零压下,甲烷气体水合物的晶格常数和体积相对于空腔水笼子的晶格常数和体积分别减小了0.15%和0.38%.也就是说是否含有客体分子,对笼状结构影响不大,我们认为可能的原因是CH₄对称性较高,并且分子间的相互作用相对比较弱,所以客体分子对结构影响不大.另一方面,发现甲烷气体水合物的体弹模量由空腔时的17.48 GPa增大到56.72 GPa,比空腔时增大了2.18倍.为了进一步分析气体水合物的结构特征,我们分别测量了零压

下甲烷气体水合物中水分子的 H-O 键长、相邻水分子之间 O-O 键长以及水笼子的直径 D , 结果显示, 氢氧键键长约 0.999 \AA , 与空腔时水笼子中氢氧键的键长 1 \AA 差别不大, 相邻水分子间的 O-O 键长也变化甚小, 水笼子直径幅度约为 0.96% .

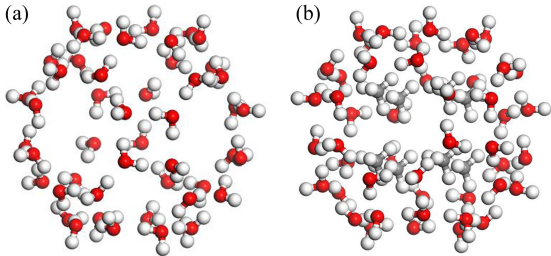


图 1 48 个水分子形成的 s-III 型笼状结构图(a), s-III 型 CH_4 气体水合物结构图(b). 深灰色, 浅灰色和红色小球分别表示 C, H 和 O 原子

Fig. 1 The s-III type cage structure formed by 48 water molecules (a), the s-III type CH_4 gas hydrate structure (b). dark gray, light gray and red balls represent C, H and O atoms, respectively

表 1 s-III 型水分子笼状结构和 s-III 型 CH_4 气体水合物的晶格常数 a (\AA)、晶胞体积 V_0 (\AA^3) 和体弹模量 B_0 (GPa)

Tab. 1 The lattice parameter a (\AA), unit cell volume V_0 (\AA^3) and bulk modulus B_0 (GPa) of s-III type cage structure and s-III type CH_4 gas hydrate structure

	a	V_0	B_0
$48\text{H}_2\text{O}$	13.43	2422.84	17.84
$8\text{CH}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$	13.41	2413.72	56.72

表 2 s-III 型水分子笼状结构和 s-III 型 CH_4 气体水合物 H-O 键长、O-O 键(相邻水分子之间)的键长以及笼子的直径 D , 单位 \AA

Tab. 2 The H-O bond length, O-O bond length (between adjacent water molecules) and cage diameter D of s-III type water molecule cage structure and s-III type CH_4 gas hydrate, unit: \AA

	H-O	O-O	D
$48\text{H}_2\text{O}$	1	2.775	12.54
$8\text{CH}_4 \cdot 48\text{H}_2\text{O}$	0.999	2.782	12.66

3.2 状态方程

计算得到的 s-III 型水分子笼状结构和 s-III 型 CH_4 气体水合物的状态方程如图 2 所示. 从图中可以发现两条曲线趋势上变化基本一致, 没有明显的突变点, 虽然增加了气体分子后, 由于分子间的作用力起主要作用导致甲烷水合物体积发生膨胀, 但是体积增大幅度较小且比较均匀, 平均增幅在 3.97% 左右. 并且在 $0 \sim 2.6 \text{ GPa}$ 压力范围内没

有出现体积的骤降, 这估计也是甲烷气体水合物能在自然界中长期稳定存在的一个原因.

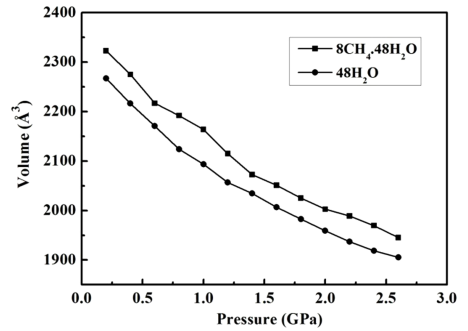


图 2 s-III 型水分子笼状结构和 s-III 型 CH_4 气体水合物的压强与体积关系

Fig. 2 The relationships between pressure and volume of s-III type water molecule cage structure and s-III type CH_4 gas hydrate

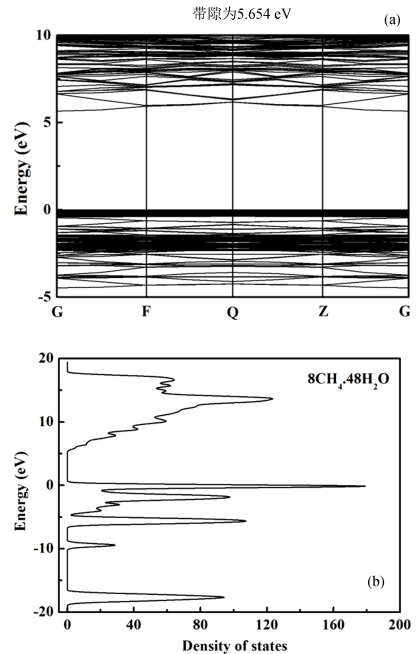


图 3 s-III 型 CH_4 气体水合物零压下的能带结构图(a)和态密度图(b)

Fig. 3 The energy band structure (a) and density of state (b) of s-III type CH_4 gas hydrate under zero pressure

3.3 电子结构性质

零压下的 s-III 型 CH_4 气体水合物的能带结构及态密度如图 3(a)和(b)所示, 从图中可以看出在费米能级附近电子态较多、分布密集, 虽然价带和导带处电子均较密集但并未在费米能级处出现交叉, 带隙值为 5.654 eV , 表明 s-III 型 CH_4 气体水合物笼状结构为绝缘体, 不具有导电性. s-III 型水分子笼状结构的带隙为 5.645 eV , 也就是说甲烷气体分子对水分子笼状结构的带隙影响很小, 即气

体分子的加入不改变笼形水合物的导电性,依然为绝缘物质.

4 结 论

本文利用第一性原理方法研究了 s-III 型水分子笼状结构和 s-III 型 CH_4 气体水合物笼状结构的晶格常数、体弹模量等基本物性参数;并研究了在 0~2.6 GPa 压强范围内两种笼状结构的变化特点,发现在此压强范围内两种结构均可以稳定存在,晶胞体积随着压强增大而近似线性减小. s-III 型水分子笼状结构和 s-III 型 CH_4 气体水合物笼状结构体积随压强的变化趋势基本一致,没有明显的突变点. s-III 型 CH_4 气体水合物中由于 CH_4 分子间的作用力导致甲烷水合物体积发生膨胀,但是体积增大幅度较小且比较均匀,平均增幅在 3.97% 左右.

最后根据 s-III 型 CH_4 气体水合物的能带结构和电子态密度计算结果发现,在费米能级附近电子态较多、分布密集,虽然价带和导带处电子均较密集但并未在费米能级处出现交叉,带隙值为 5.654 eV,表明 s-III 型 CH_4 气体水合物笼状结构为绝缘体,不具有导电性. s-III 型水分子笼状结构的带隙为 5.645 eV,也就是说甲烷气体分子对水分子笼状结构的带隙影响很小,即气体分子的加入不改变笼形水合物的导电性,依然为绝缘物质.

参考文献:

- [1] Chapoy A, Anderson R, Tohidi B. Low-pressure molecular hydrogen storage in semi-clathrate-hydrates of quaternary ammonium compounds [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 746.
- [2] Shin K, Kim Y, Strobel T A, *et al.* Tetra-n-butyl-ammonium borohydride semiclathrate: a hybrid material for hydrogen storage [J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 6415.
- [3] Loveday J S, Nelmes R J, Guthrie M, *et al.* Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan's atmospheric methane [J]. *Nature*, 2001, 410: 661.
- [4] Bauer M, Töbrens D, Mayer E, *et al.* Pressure-amorphized cubic structure II clathrate hydrate: crystallization in slow motion [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 2167.
- [5] Smirnov G S, Stegailov V V. Toward determination of the new hydrogen hydrate clathrate structures [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3560.
- [6] Tulk C A, Hart R, Klug D D, *et al.* Adding a length scale to the polymorphic debate [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 115503.
- [7] Tanaka H, Amano Y. Pressure-induced amorphization of clathrate hydrates [J]. *Mol Phys*, 2009, 100: 2183.
- [8] Tulk C A, Klug D D, Molaison J J, *et al.* Structure and stability of an amorphous water - methane mixture produced by cold compression of methane hydrate [J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 054110.
- [9] Hirai H, Uchihara Y, Fujihisa H, *et al.* High-pressure structures of methane hydrate observed up to 8 GPa at room temperature [J]. *J Chem Phys*, 2001, 115: 7066.
- [10] Baumert J, Gutt C, Krisch M, *et al.* Elastic properties of methane hydrate at high pressures [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72: 054302.
- [11] Román-Pérez G, Moaied M, Soler J M, *et al.* Stability, adsorption, and diffusion of CH_4 , CO_2 , and H_2 in clathrate hydrates [J]. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 145901.
- [12] Huang Y Y, Zhu C Q, Wang L, *et al.* A new phase diagram of water under negative pressure: the rise of the lowest-density clathrate s-III [J]. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501010.
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865.
- [14] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys Rev B*, 1990, 41: 7892.

引用本文格式:

中文: 李旭升, 韩旭, 闫培, 等. s-III 型低密度甲烷气体水合物物性的理论研究 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 717.

英文: Li X S, Han X, Yan P, *et al.* Theoretical study on physical properties of s-III low density methane hydrate [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 717.