

二元包合水合物储氢及促进剂作用的理论研究

张宏淑¹, 梁攀^{1,2}, 薛颖颖¹, 韦瑶瑶³

(1. 陕西学前师范学院化学化工学院, 西安 710100;

2. 陕西师范大学化学化工学院, 西安 710119;

3. 临沂大学化学化工学院, 临沂 276000)

摘要 尽管包合水合物因其高储能密度和环境友好等优点, 可以作为大规模工业化应用的潜在储氢材料, 但在理解包合水合物中氢气的结构和扩散方面尚存在较大争议. 本文应用密度泛函理论(DFT)探讨了sI型包合水合物的储氢结构和性质. 结果表明, 纯氢气水合物中5¹²笼中可容纳2个H₂分子, CH₄和C₂H₆促进剂对其结构和性质没有明显影响; 而在N₂和CO₂促进剂作用下5¹²笼可容纳的H₂分子增加到3个, 氢气水合物稳定性得到提高, 主客体间的静电和氢键相互作用增强且H—H伸缩振动峰值蓝移. 当N₂和CO₂包合物5¹²笼中氢气的占据达3个H₂分子时, 1个H₂分子通过五边形面的扩散能垒接近于纯氢气水合物中的2倍, 有效阻碍了氢气在笼间的扩散.

关键词 包合水合物; 储氢; 稳定性; 扩散; 促进剂作用

中图分类号 O641

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230383

Theoretical Study on Hydrogen Storage and Promoter Effect of Binary Clathrate Hydrates

ZHANG Hongshu¹, LIANG Pan^{1,2*}, XUE Yingying¹, WEI Yaoyao^{3*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China)

Abstract Although clathrate hydrates (CHs) can be used as potential hydrogen storage materials for large-scale industrial applications due to their high energy storage density and environmental friendliness, major gaps in the understanding of the structures and diffusion of hydrogen gas in CHs remain. Here, we theoretically explored the hydrogen storage structure and properties of type I CHs using density functional theory (DFT) calculations. The results show that up to two H₂ molecules can be occupied in the 5¹² cages of the CHs, and the CH₄ and C₂H₆ promoters have no significant effect on its structure and properties. However, inclusion of the N₂ and CO₂ promoters in the CHs cages could considerably change the structures and properties including the number of H₂ molecules occupied in the 5¹² cages increased to three, stability increase, the host-guest electrostatic and hydrogen bonding interactions enhance, and the H—H stretching blue-shifts of the H₂ molecules. Moreover, when hydrogen occupies up to three H₂ molecules in the 5¹² cages of N₂ and CO₂ CHs, calculated energy barriers for one H₂ molecule migration

收稿日期: 2023-08-29. 网络首发日期: 2023-10-25.

联系人简介: 梁攀, 男, 博士, 副教授, 主要从事无机化学材料方面的研究. E-mail: liangpan@snnu.edu.cn

韦瑶瑶, 女, 博士, 讲师, 主要从事理论与计算化学方面的研究. E-mail: weiyayao@lyu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22003035)和陕西省教育厅项目(批准号: 22JK0334)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22003035) and the Shaanxi Provincial Education Department Project, China (No.22JK0334).

through the pentagonal surface are close to twice that of pure hydrogen CHs, effectively hindering the diffusion of hydrogen between the cages.

Keywords Clathrate hydrates; Hydrogen storage; Stability; Diffusion; Promoter effect

包含水合物(CHs)是客体分子和水在一定温度和压力下,形成的一种非化学计量比的笼形晶体复合物,其主体是由水分子通过氢键形成的多面体笼,客体分子占据多面体笼的中心^[1,2].常见的包含水合物结构有I(sI)、II(sII)和H型(sH)3种类型^[3],其中,sI的基本结构单元由2个小的 5^{12} 晶格和6个较大的 $5^{12}6^2$ 晶格组成;sII的结构单元由16个 5^{12} 晶格和8个 $5^{12}6^4$ 晶格组成;sH的结构单元由2个 5^{12} 晶格、1个 $4^35^36^3$ 晶格和1个 $5^{12}6^8$ 晶格组成.

包含水合物在未来能源生产^[4,5]、碳循环和气候变化^[6]、海水淡化^[7]、气体分离^[8]和气体储存^[9,10]等科学研究和工业领域均获得了广泛应用.尤其是包含水合物可以作为潜在的储氢材料,与其它储氢材料相比,其具有储氢密度大、资源丰富、可逆性、低成本及无污染等优点,因此在实验和理论研究界都引起了研究者们极大的兴趣^[11,12].

早期,人们认为氢气分子体积较小,不能形成稳定的包含水合物.而实验^[13]和理论^[14]研究发现,摩尔比为1:2时,氢气和水的混合物可以在极高的压力(约200 MPa)和温度(250 K)下形成sII型的包含水合物,其中, 5^{12} 笼被两个氢气分子占据, $5^{12}6^4$ 笼被4个氢气分子占据,并测得其储氢能力为5.3%(质量分数),也在此基础上首次提出包含水合物作为储氢材料.如此高的储能密度已经满足了目前对于车载氢燃料储氢密度的目标.虽然,包含水合物可以作为高储能密度的材料,但稳定的氢气水合物所需的苛刻的压力和温度条件阻碍了其在工业中的应用.Belosludov等^[15]通过热力学计算模型预测在250 K下形成稳定sI型氢气水合物的压力需高于100 MPa,形成sII结构的压力至少为84 MPa.

为了改善氢气水合物生成条件苛刻的问题,Florusse等^[16]率先取得了突破性的进展,通过加入第二种客体组分四氢呋喃(THF),将包含水合物储氢条件从279.6 K和300 MPa降低至279.6 K和5 MPa,形成了稳定的 H_2 和THF二元包含水合物.除了THF外,许多其它碳氢化合物(甲烷、乙烷、环己酮等)^[17-20]、气体分子(N_2 , CO_2 和Ar等)^[21-24]等也都被探索作为包含水合物储氢的第二种客体促进剂.大量的研究已经表明,通过引入合适的促进剂可以改善氢气水合物的生成条件,使得氢气水合物生成的温度、压力向更温和的方向移动.随之人们开始关注氢气水合物的热力学稳定性与促进剂分子之间的相关性.Tezuka等^[25]研究了促进剂分子的大小、体积和摩尔质量对sH氢气水合物稳定性的影响.Atamas等^[26]报道了促进剂分子的形状和范德华体积可显著调节氢气水合物的稳定性,而偶极矩不起作用.然而,关于有效促进剂分子的特征、其与包含物笼的相互作用方式以及如何影响氢气水合物的稳定性等报道仍然比较有限.

另外,由于促进剂的加入,可容纳氢气分子的水合物笼变少,导致储氢量发生变化.通常二元氢气水合物的促进剂占据在大笼中,氢气占据在较小的笼中,因此其储氢能力很大程度上取决于氢气在小笼中的占据情况.Alavi等^[27]认为氢气水合物中的1个 5^{12} 小笼只能容纳1个 H_2 分子.Kumar等^[28]在253 K,8 MPa条件下用 CO_2 促进sI型氢气水合物生成,结果显示,其 $5^{12}6^2$ 大笼被 CO_2 分子占据, 5^{12} 小笼可容纳1~2个 H_2 分子.Mao等^[29]研究也发现,氢气水合物的 5^{12} 小笼中可占据2个 H_2 分子.而Willow等^[30]通过第一性原理计算表明,sI型包含物小笼最多可容纳3个 H_2 分子,Li等^[31]通过计算氢气分子簇与包含物笼之间的结合能等参数后,认为当包含物笼边长为0.282 nm时,一个 5^{12} 笼可以容纳多达4个 H_2 分子.Liu等^[32]用从头算法研究了 H_2 +四氢呋喃水合物中客体分子在水合物笼中的分布,认为水合物储氢量可以达到3.8%(质量分数).Tsuda等^[33]研究了呋喃和四氢噻吩作为促进剂,在41.8 MPa,275.1 K时储氢量可以达到0.6%(质量分数).Yoon等^[34]报道了1,4-二恶烷促进水合物储氢的研究,X射线衍射(XRD)、核磁共振波谱(NMR)和拉曼光谱等结果表明,当233 K,12 MPa时,水合物储氢量能达到约1.1%(质量分数).至今,关于二元包含水合物的储氢能力以及促进剂分子对氢气分子在水合物笼中占据情况的影响等问题尚不清楚,仍需进一步探究.

对于氢气在包含水合物笼中占据数存在争议的原因之一是氢气分子可以通过笼的多边形面扩散.

实验发现, 氢气在水合物笼中的占据率在数小时到数天的时间范围内变化, 每个笼中的氢气分子的瞬时和平均数量都是不固定的. 只要跨过一定的能垒, 氢气可以在相邻的笼间扩散, 如果有足够的时间, 氢气分子可以在整个晶格中扩散^[35]. 氢气在水合物笼间的扩散方式有两种: (1) 氢气从一个大笼中穿过共享的六边形面到达相邻大笼中, 所需的能垒是较低的; (2) 氢气分子也可以在较小的笼间扩散, 此时必须穿过相邻笼共享的五边形面, 这在能量上比穿过大笼的六边形面高得多. Alavi等^[27]通过B3LYP和MP2理论计算方法得到单个氢气分子穿过大笼的六边形面和小笼的五边形面的能垒分别为0.25和1.03 eV. Trinh等^[36]通过分子动力学模拟得到氢气通过五边形和六边形面扩散的能垒分别为0.65和0.23 eV. Lu等^[37]通过从头算方法得到sI型水合物中单个氢气分子穿过五边形和六边形面的能垒分别为0.55和0.14 eV. 计算结果的较大差异可能是由于大多数理论研究将水合物笼近似为刚性的结构或只考虑了包含水合物的单个笼模型中的单个H₂分子. 此外, Komatsu等^[38]报道促进剂分子的存在会影响氢气的扩散能垒, 促进剂为四氢呋喃和呋喃时, 氢气分子穿过六边形面的能垒分别为0.32和0.30 eV, 促进剂为环戊烷时, 氢气穿过五边形面的能垒为1.04 eV. 因此, 对于H₂在包合物笼间扩散的精确描述, 有必要综合考虑弛豫的包含水合物的凝聚相结构、笼中不同占据数的H₂分子以及促进剂的存在并进行更系统的研究.

针对以上问题, 本文以sI型包含水合物为研究对象, 通过密度泛函理论(DFT)计算方法对纯的nH₂@CH以及加入不同促进剂的二元氢气水合物(X·nH₂@CH)的储氢性质进行了探究. 分析了各种氢气水合物的结构、稳定性及相应的光谱特征, 得到sI型氢气水合物小笼中可容纳的H₂分子的数量; 进行了电子性质以及客体氢气与主体笼之间的主客体相互作用的分析, 评估了各种促进剂对氢气水合物的稳定性及氢气占据数的影响; 探究了氢气分子在包含水合物中的动态稳定性, 通过计算氢气分子在相邻笼间扩散的能量分布, 得到氢气分子的扩散能垒, 并进一步探究了不同促进剂及占据数对氢气扩散能垒的影响.

1 计算部分

sI型包含水合物是地球上含量最丰富、分布最广泛的水合物结构, 由2个十二面体(5¹²)笼和6个十四面体(5¹²6²)笼形成^[39], 每个立方晶胞总共有46个水分子, 晶体结构如图1所示. 模拟方法采用Perdew-Burke-Ernzerhof广义梯度近似下(PBE-GGA)^[40]的DFT方法. 交换梯度采用PAW泛函^[41], 能量和原子力收敛的标准分别设置为10⁻⁵ eV和0.2 eV/nm, 截断能设置为500 eV. 所有晶格参数和原子位置都完全弛豫.

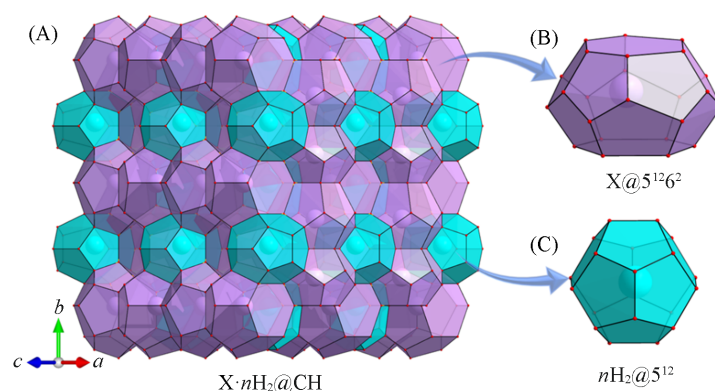


Fig. 1 Spatial structures of the cages in X·nH₂@CH crystalline(A) and possible distributions for promoter molecules(X=CH₄, C₂H₆, N₂, CO₂)(B) and the guest H₂(C)

(B) The purple balls denote the promoter molecules in the large(5¹²6²) cages; (C) the green balls denote different numbers of H₂ molecules in the small(5¹²) cages.

考虑到氢气和促进剂分子与主体笼之间的范德华相互作用, 采用DFT-D2方法进行范德华校正^[42]. 优化结构采用3×3×3的Monkhorst-Pack *k*点网格, 而密度更大的*k*点用于静态自洽计算^[43]. 所有

计算均采用 Vienna *ab initio* 模拟程序包(VASP)实现^[44].

为了进一步说明客体氢气分子与主体水笼之间的相互作用机制,基于 VASP 优化得到晶体结构,从中提取了被氢气和促进剂分子占据的两个笼的团簇构型,采用梯度修正的混合密度泛函 B3LYP 结合 6-311++G(*d*, *p*) 基组对所有考虑的 $X \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 的构型进行单点计算,以便于了解 $X \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 相关分子轨道的空间分布、轨道能及振动光谱等特征.同时,为了模拟包含水合物实际的冰晶环境,通过极化连续介质模型(PCM)设置介电常数为 3.2(以冰为介质)的可极化连续模型来考虑周围环境的影响.有关量子化学计算均采用 Gaussian 09^[45] 软件完成.

2 结果与讨论

2.1 氢气分子结构

根据 Takeuchi 等^[39]获得的 sI 包含水合物结构的坐标创建并优化了其晶体结构,结果展示在图 S1(见本文支持信息)中.晶胞中只有一个 5^{12} 笼被不同数量的氢气分子占据,相邻的 $5^{12}6^2$ 笼为空笼或被 CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2 等促进剂分子所占据,其余都为空笼.

首先,对 sI 氢气水合物的结构参数进行了优化,如表 S1(见本文支持信息)所示.结果表明, sI 包含水合物的晶格参数在 1.139~1.146 nm 范围内变化,随氢气占据数的增加略有增大,而随促进剂分子的加入略有减小,与文献[46]计算结果一致.基于优化得到的 $n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 和 $X \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 的稳定结构,对不同占据的氢气分子结构进行表征, $1\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中氢气键长($d_{\text{H-H}}$)约为 0.0743 nm,而计算的游离 H_2 键长值为 0.0741 nm. $d_{\text{H-H}}$ 随 5^{12} 笼中 H_2 分子数量的增加而逐渐减小, $2\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中 $d_{\text{H-H}}$ 为 0.0740 nm, $3\text{H}_2 @ \text{CH}$ 的 $d_{\text{H-H}}$ 为 0.0739 nm. 加入 4 种不同促进剂分子(CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2),得到的单占据及双占据时氢气键长与纯的氢气水合物情况是一致的,仅有氢气三占据时情况稍有不同, $\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2 @ \text{CH}$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中氢气的键长略有减小($d_{\text{H-H}}$ 为 0.0738 nm).此外,随着笼中 H_2 分子数量的增加,两个 H_2 分子之间的最短距离 $d_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ 也逐渐减小, $2\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中 $d_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ 约为 0.2451 nm,当第 3 个 H_2 分子挤压进来时, $3\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中 $d_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ 降至 0.2194 nm. 同样,也考察了加入不同促进剂对氢气分子间最短距离的影响,结果发现, $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中 $d_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ 进一步减小,而 $\text{N}_2 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 和 $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中 $d_{\text{H}_2-\text{H}_2}$ 却呈现增大的趋势,这意味着 CH_4 和 C_2H_6 导致氢气分子在 5^{12} 笼中的空间分布更加紧凑,而 N_2 和 CO_2 导致氢气在 5^{12} 笼中的分布更加疏松.实际上,对于游离的气相 H_2 ,两个 H_2 分子之间的平衡距离为 0.3316 nm,在大气压力和 4.2 K 下,固体氢中的这一距离为 0.378 nm^[47].因此,包含水合物中氢气分子的显著特征表明,包合物具有独特的分子间作用力以及作为储氢材料的潜力,因为笼中捕获的 H_2 分子的局部密度可能异常高.

2.2 氢气在包含水合物中的占据数和稳定性

包含水合物储氢的稳定性和储存容量可通过客体氢气与主体包合物笼之间的相互作用能(ΔE)来量化.此处, ΔE 被定义为氢气水合物的总能与包合物空笼加独立氢气分子的总能之差.如图 2(A)所示,当一个 H_2 分子占据 5^{12} 笼时,主客体之间的相互作用能 ΔE 为 -0.09 eV;随着 5^{12} 笼中 H_2 分子的数量

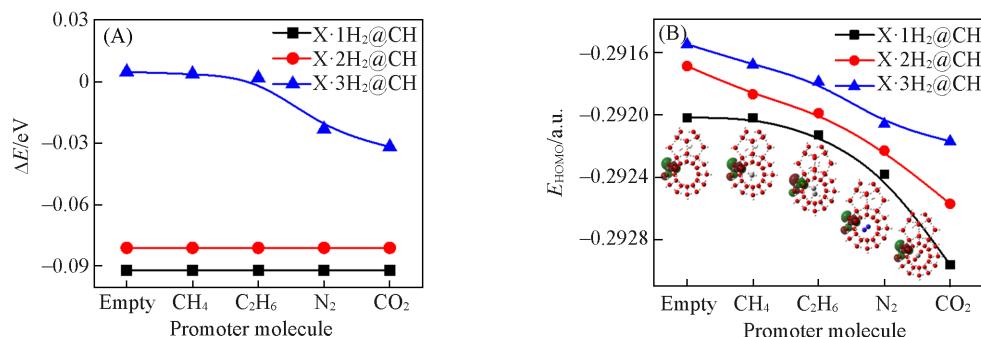


Fig. 2 Host-guest interaction energy(A), HOMO energy and the corresponding HOMO distributions (inset) (B) of $X \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ and $n\text{H}_2 @ \text{CH}$

增加到两个, ΔE 值增至 -0.08 eV; 当增加到 3 个 H_2 分子时, ΔE 由负转为正 (0.005 eV), 表明 5^{12} 笼中包含 3 个氢气是热力学不稳定结构, 因此, sI 包合水合物的 5^{12} 笼最多可容纳两个 H_2 分子. 随着客体氢气个数增加, 氢气之间的排斥作用增强, 不利于氢气水合物的稳定, 使其包含 3 个 H_2 分子变得困难.

此外, 计算了添加 CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2 不同促进剂时包合物主体与氢气分子之间的相互作用能, 以了解促进剂分子对氢气水合物的稳定作用及占据数的影响. 对于 $CH_4 \cdot nH_2@CH$ 和 $C_2H_6 \cdot nH_2@CH$, 计算得到的相互作用能与 $nH_2@CH$ 基本是一致的, 氢气单占据时 ΔE 值为 -0.09 eV, 双占据 ΔE 值为 -0.08 eV, 三占据时 ΔE 值为 0.005 eV, 说明 CH_4 和 C_2H_6 虽然可以使得氢气水合物的在更温和的条件下形成, 但对其相互作用能及占据数并没有影响. 值得注意的是, 当 N_2 和 CO_2 作为促进剂分子时, 计算的 H_2 分子在 5^{12} 笼中三占据时 ΔE 值分别为 -0.02 和 -0.03 eV, 主体包合物笼与氢气之间的相互作用能明显增强, 且由正的 0.005 eV 转为负值, 这意味着 5^{12} 笼中氢气三占据从热力学不稳定结构转变为热力学稳定结构.

为了探究 CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2 4 种不同促进剂分子对氢气水合物热力学稳定性的影响, 比较了 $nH_2@CH$ 和 $X \cdot nH_2@CH$ 的最高占据分子轨道(HOMO)能. 图 S2(见本文支持信息)中分子轨道分布表明, 由于 $X \cdot nH_2@CH$ 中各促进剂分子的 HOMO 能均低于主体水笼, 所有计算的氢气水合物的 HOMO 皆表现为主体水笼上氧的组合 p 轨道. 虽然不同促进剂均未影响氢气水合物 HOMO 的组成及形状, 但 HOMO 能的大小由于填充不同的促进剂产生了显著的变化. 图 2(B)展示了 $nH_2@CH$ 和 $X \cdot nH_2@CH$ 的 HOMO 能(E_{HOMO})的变化. 可以看到, 各氢气水合物的 E_{HOMO} 均随 5^{12} 笼中 H_2 占据数的增加而增大, 说明随着笼中的氢气占据数的增加, 主体笼结构的稳定性呈降低趋势. 然而, 随着 $5^{12}6^2$ 笼包含不同的客体分子, 各氢气水合物的 E_{HOMO} 按 $nH_2@CH > CH_4 \cdot nH_2@CH > C_2H_6 \cdot nH_2@CH > N_2 \cdot nH_2@CH > CO_2 \cdot nH_2@CH$ 的顺序呈明显的下降趋势. 显然, 相比于 $nH_2@CH$, 促进剂的加入有利于增强氢气水合物主体水笼的稳定性.

一些理论研究也表明, 氢气水合物的热力学稳定性除了与促进剂分子大小、体积、质量等性质有关外^[25,26], 笼的稳定性提高有利于其热力学稳定性的增强^[48]. 因此, 水合物储氢时加入促进剂使得主客体相互作用及主体笼的稳定性增强, 从而提高了氢气水合物的热力学稳定性, 大幅地降低了氢气水合物的生成条件.

从分子轨道分析可以看出, CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2 4 种促进剂均能提高主体笼结构的稳定性, 但结合各种氢气水合物的相互作用能数据来看, 只有 N_2 和 CO_2 两种促进剂增强了主体水笼与氢气分子间的相互作用, 且使得 5^{12} 笼中氢气三占据转变为热力学稳定的结构. 因此, 4 种促进剂引起主体水笼与氢气分子间的相互作用能发生不同程度变化的原因需进一步探究. 进一步考察发现, 不同占据数的氢气均与主体水笼上 O 原子之间形成了弱氢键, 而主客体间氢键的强度与其相互作用能密切相关. 图 3 给出

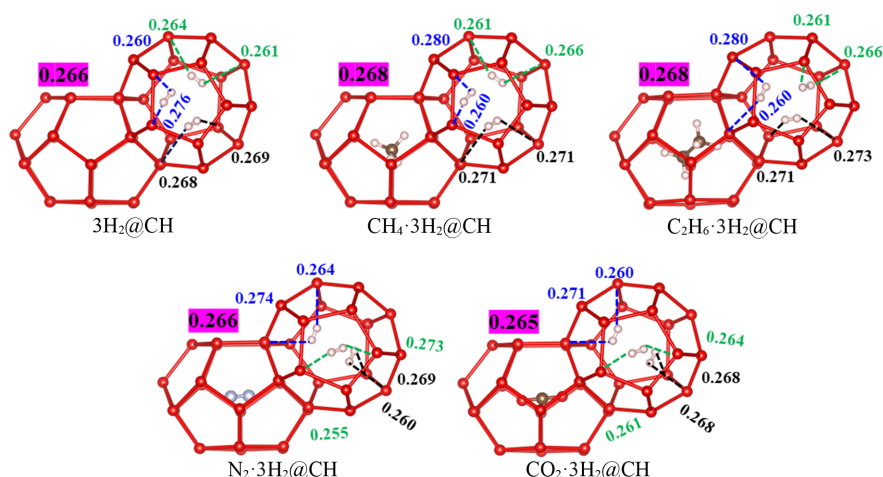


Fig. 3 Hydrogen bond distribution and average hydrogen bond distance($\bar{d}_{H...O}$, nm) between host O and guest H atoms of $X \cdot 3H_2@CH$ and $3H_2@CH$

了得到的各氢气水合物中形成的氢键分布及平均氢键距离($\bar{d}_{H\cdots O}$)、图S3和图S4(见本文支持信息)所示,这也反映了氢气水合物中主体笼与客体氢气间氢键的强度.总体来看,随着氢气占据数的增加,主客体间平均氢键距离减小,氢键作用随之增强.而促进剂的加入进一步引起主客体间氢键作用发生变化,它们氢键的键长变化顺序为 $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH} < \text{N}_2 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH} < n\text{H}_2 @ \text{CH} < \text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH} < \text{C}_2\text{H}_6 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$;与之对应的氢键强度则相反.相比于 $n\text{H}_2 @ \text{CH}$, $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中氢键距离进一步增大,而 $\text{N}_2 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 和 $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中氢键距离却呈减小的趋势,这意味着包含 CH_4 和 C_2H_6 促进剂削弱了主客体氢键作用,而 N_2 和 CO_2 促进剂则导致主客体氢键作用进一步增强.

此外,值得关注的是,促进剂分子也引起各氢气水合物的电荷分布发生变化.如图4(A)所示, CH_4 和 C_2H_6 促进剂向主体水笼转移电荷仅为0.02和0.08 e,基本可以忽略不计.然而,当促进剂为 CO_2 和 N_2 时,促进剂与主体水笼之间的电荷转移显著增加,且转移方向发生改变,由主体水笼向 N_2 和 CO_2 分别转移0.61和1.29 e.另外,考察了主体笼[图4(B)]与氢气[图4(C)]之间的电荷转移情况,可以发现,对于 $n\text{H}_2 @ \text{CH}$,随着占据数增加,电荷转移增加,当氢气单占据时主体水笼向氢气转移0.09 e,双占据时主体水笼向氢气转移0.37 e,三占据时主体水笼向氢气转移0.60 e, $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 与 $n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中电荷转移基本是一致的.然而, $\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2 @ \text{CH}$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中主体水笼向氢气分别转移电荷为0.71和0.73 e,相比于 $n\text{H}_2 @ \text{CH}$ 中电荷转移量增加了16%~20%.由此可见,由于 N_2 和 CO_2 分子与主体笼的静电作用显著增强,改变了主体笼的电荷分布,进而导致氢气与主体笼间静电作用增强,并且随着氢气在笼中的占据数增加, N_2 和 CO_2 对氢气与主体笼之间的静电吸引增强效应越显著.综合以上分析可发现,相比于 $n\text{H}_2 @ \text{CH}$, CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2 4种促进剂的加入均降低了氢气水合物的HOMO能,提高了包合物主体笼结构的稳定,然而 N_2 和 CO_2 促进剂间接导致氢气分子与 5^{12} 笼之间的氢键及静电作用增强,且随着氢气占据数的增加,促进作用变得显著,因此, N_2 和 CO_2 可作为有效促进剂提高氢气水合物的稳定性及储氢能力.

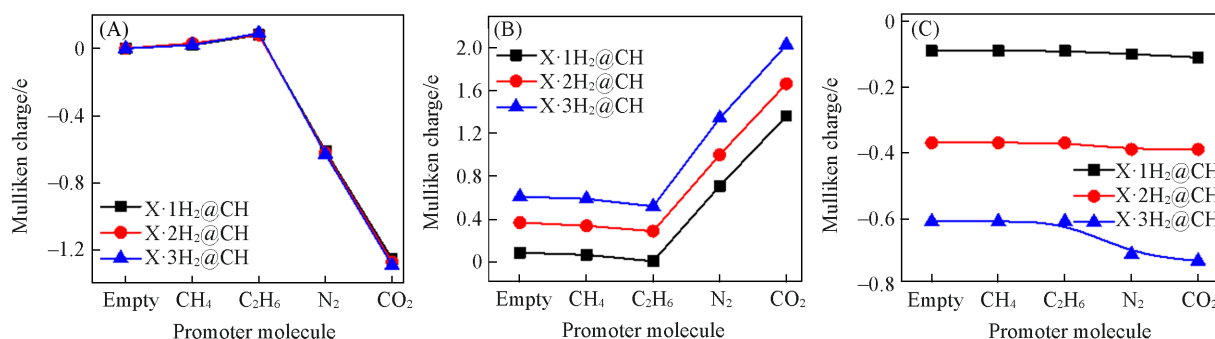


Fig. 4 Mulliken charge distribution of promoter molecules(A), clathrate hydrates cages(B), and H_2 molecules(C) for $\text{X} \cdot n\text{H}_2 @ \text{CH}$ and $n\text{H}_2 @ \text{CH}$

2.3 振动光谱

光谱分析是实验中常用的分析氢气水合物结构的方法.然而,目前从实验中观察到的光谱去判断包合物笼中氢气占据的情况仍存在困难.根据实验结果,单占据氢气水合物中 H_2 的伸缩振动峰处在 $4120 \sim 4125 \text{ cm}^{-1}$ 范围^[49],而多个氢气占据 5^{12} 笼的特征峰数据在实验中还未出现,然而,这并不排除氢气可以在小笼中多重占据的可能性.理论计算是一种有效方法,可以帮助更好地理解包合物中氢气分子的振动光谱分布.

图5展示了计算得到的具有不同占据数时 H_2 分子伸缩振动的红外光谱.计算的频率乘以校正因子0.9308,该因子是游离气相 H_2 分子振动频率 4155 cm^{-1} 与计算得到的气相 H_2 分子振动频率 4464 cm^{-1} 的比值.计算得到的 $1\text{H}_2 @ \text{CH}$ 的 H_2 的伸缩振动峰在 4124 cm^{-1} 处[图5(A)],与实验结果一致,相对于气相 H_2 的 4155 cm^{-1} 处的振动峰红移了 31 cm^{-1} .对于 $2\text{H}_2 @ \text{CH}$,计算的氢气的振动峰值为 4161 cm^{-1} [图5(B)],相对于气相 H_2 蓝移了 6 cm^{-1} .随着包合物笼中 H_2 分子数量的进一步增加,伸缩振动峰值进一步蓝移. $3\text{H}_2 @ \text{CH}$ 笼中 H_2 分子的伸缩振动峰值为 4185 cm^{-1} [图5(C)],相对气相 H_2 的伸缩峰频率高

出约 30 cm^{-1} . 包合物笼中氢气的伸缩振动频率发生红移, 表明 H_2 分子被松散地包合在吸引势场中, 而蓝移表明 H_2 分子被紧密地限制在势场中. 这也与包合物中 H_2 的分子结构一致, 相对于气相 H_2 , 单占据的 H_2 分子键长拉伸约 0.3%, 双占据 H_2 键长压缩约 0.1%, 三占据 H_2 的键长压缩约 0.3%.

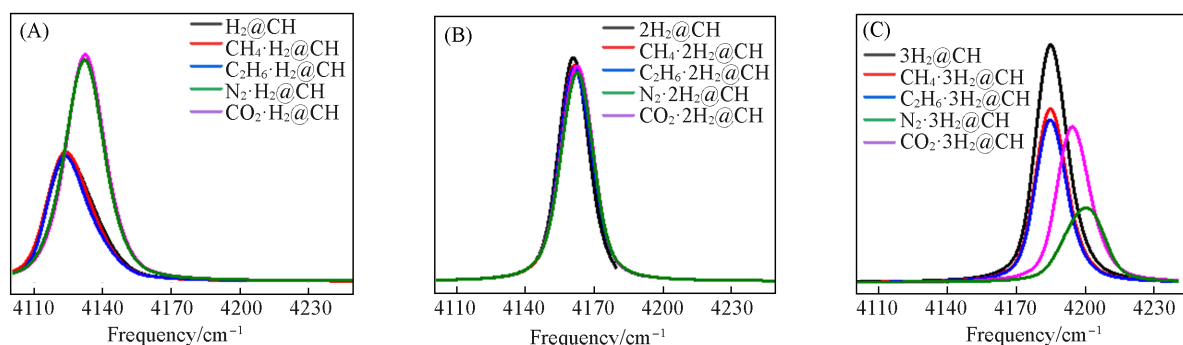


Fig. 5 Raman spectra of hydrogen gas in $X \cdot n\text{H}_2@CH$ and $n\text{H}_2@CH$ with single occupancy(A), double occupancy(B), and triple occupancy(C)

此外, 也考察了促进剂分子对氢气的伸缩振动峰的影响(图5). 结果发现, 在相邻的 $5^{12}6^2$ 笼中加入 CH_4 和 C_2H_6 两种促进剂后, 氢气的伸缩振动峰与 $n\text{H}_2@CH$ 结果基本是一致的: 单占据时 H_2 的伸缩振动峰在 4124 cm^{-1} 处; 双占据时 H_2 的伸缩振动峰在 4161 cm^{-1} 处; 三占据时 H_2 的伸缩振动峰在 4185 cm^{-1} 处. 值得注意的是, 相比于 $n\text{H}_2@CH$, $\text{N}_2 \cdot n\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2@CH$ 的 5^{12} 笼中氢气分子的伸缩频率发生不同程度的蓝移: $\text{N}_2 \cdot 1\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 1\text{H}_2@CH$ 中氢气的伸缩振动峰值为 4132 cm^{-1} , 相对于 $1\text{H}_2@CH$ 蓝移了 8 cm^{-1} ; 对于 $\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2@CH$, 计算的氢气的伸缩振动峰值约为 4162 cm^{-1} , 与 $2\text{H}_2@CH$ 中氢气伸缩振动峰基本一致, 这是由于双占据笼中的两个 H_2 出现强烈的振动耦合, 因此伸缩频率主要表现为两个 H_2 的耦合值; 对于 $\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2@CH$, 计算的氢气的伸缩振动峰值分别为 4194 和 4201 cm^{-1} , 相对于 $3\text{H}_2@CH$ 分别发生了 9 和 16 cm^{-1} 的蓝移. 计算结果可为理解实验中观察到的氢气多重占据的红外光谱提供理论参考.

为了阐明 CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2 促进剂引起 H_2 分子出现不同程度位移的原因, 比较了添加 CH_4 , C_2H_6 , N_2 和 CO_2 促进剂以及 $n\text{H}_2@CH$ 中氢气所占据的 5^{12} 笼以及氢气分子的结构特征. 如表 S2 (见本文支持信息) 所示, 当 N_2 和 CO_2 促进剂占据 $5^{12}6^2$ 大笼时, 由于主客体间较强的相互作用, 除了直接导致 $5^{12}6^2$ 大笼的直径缩小之外, 氢气所占据的 5^{12} 小笼的直径也随之缩小. 而 CH_4 , C_2H_6 促进剂仅引起 $5^{12}6^2$ 大笼的缩小, 5^{12} 小笼直径没有明显的变化. 另一方面也应注意, 相比于 $n\text{H}_2@CH$, $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2@CH$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot n\text{H}_2@CH$, $\text{N}_2 \cdot n\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2@CH$ 中氢气分子间的距离增大而主客体氢键距离减小, 意味着 N_2 和 CO_2 促进剂缩短了氢气与 5^{12} 笼间的距离. 因此, N_2 和 CO_2 促进剂引起 5^{12} 笼空腔的缩小, 同时使得氢气与 5^{12} 笼间的距离靠近, 导致 5^{12} 笼对氢气的限制效应增强, H_2 分子伸缩频率出现蓝移, 并且随着氢气占据数的增加, 这种包合物笼的限制作用也增强, 蓝移现象随之越显著.

2.4 氢气分子在笼间扩散的能垒

氢气分子是否可以在包合水合物笼间扩散, 对确定氢气水合物的结构和储氢能力非常重要. 在此, 计算了一个 H_2 分子从 sI 包合水合物的 5^{12} 笼扩散到相邻笼的能垒, 并进一步探究占据数及促进剂对扩散能垒的影响. 图 6(A) 展示了 H_2 分子在扩散过程中的初始和最终位置. 目标 H_2 分子最初处在包合物 5^{12} 笼的中心, 随后朝向五边形面的中心移动, 扩散过程中 H_2 分子的取向保持垂直于五边形面. 对于 sI 包合水合物, 与 5^{12} 笼相邻的只有 $5^{12}6^2$ 大笼, 因此, H_2 分子穿过五边形面到达相邻 $5^{12}6^2$ 笼的中心, 完成笼间扩散. 整个过程中除了扩散的 H_2 分子外, 包合物主体笼以及其余 H_2 分子的晶体结构在整个过程中都被完全弛豫. 对于 $n\text{H}_2@CH$, 当一个 H_2 分子扩散通过五边形面时, 随着 H_2 分子的中心与 5^{12} 笼中心之间距离的变化所对应的能量分布如图 6 所示. 显然, 不同占据情况下的 H_2 分子在包合物笼间的扩散能垒存在很大差异, 值得关注的是, 随着氢气占据数的增加, 扩散能垒大幅下降. 对于 $1\text{H}_2@CH$, 计算得到单个 H_2 分子扩散通过五边形面的能垒为 0.82 eV [图 6(B)], 接近 Li 和 Kolb 等^[50] 使用从头算方法得

到的0.75 eV. 对于 $2\text{H}_2@CH$, 一个 H_2 分子通过五边形面的扩散能垒显著降低到0.58 eV[图6(C)], 对于 $3\text{H}_2@CH$, 扩散能垒进一步降低至0.36 eV[图6(D)]. 显然, 氢气在笼间的扩散能垒随着占据数的增加而显著减小, 这是由于氢气分子数的增加增强了氢气间的排斥作用, 使它们更容易穿过相邻笼的五边形面.

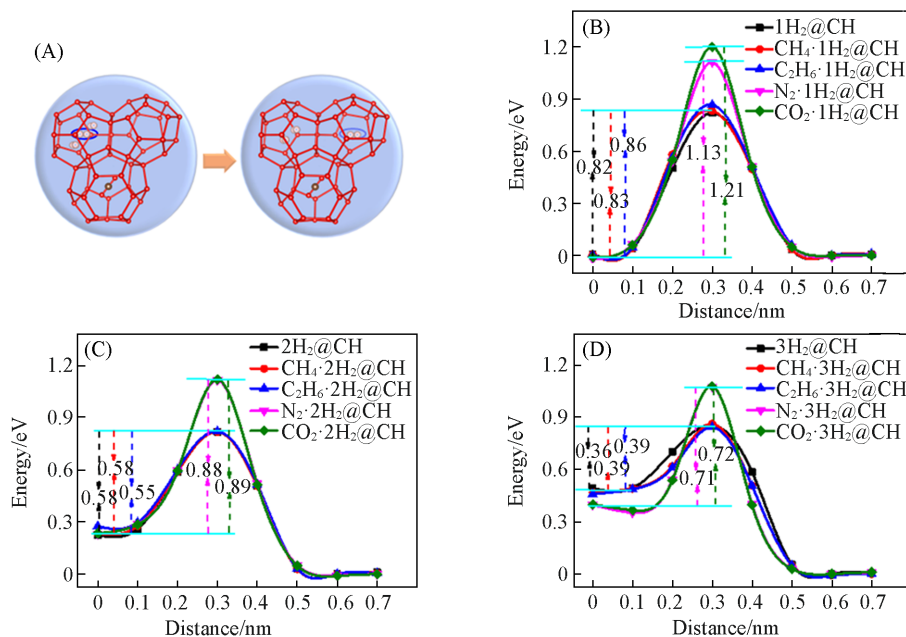


Fig. 6 Illustration of an H_2 molecule moving through the pentagonal face of sI clathrate(A), and the corresponding calculated energy profiles with single occupancy(B), double occupancy(C) and triple occupancy(D) of hydrogen

同时, 也探究了促进剂分子对氢气在包合物笼间扩散的影响, 得到了 H_2 分子在具有不同促进剂的sI包合物的五边形面中扩散的能量分布, 如图6所示. 结果表明, 当促进剂为 CH_4 和 C_2H_6 时, sI包合物中 H_2 扩散的能量分布显示出与 $n\text{H}_2@CH$ 相似的规律, 意味着这两种促进剂对氢气扩散能垒并没有明显的影响.

值得关注的是, 当促进剂为 N_2 和 CO_2 时, 包合物中氢气的扩散能垒均进一步增大: $\text{N}_2 \cdot 1\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 1\text{H}_2@CH$ 中氢气分子通过五边形面的扩散能垒分别为1.13和1.21 eV, 相比于 $1\text{H}_2@CH$, H_2 分子的扩散能垒增长38%和48%; 扩散能垒同样随笼中 H_2 分子占据数的增加而降低, $\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2@CH$ 中氢气分子通过五边形面的扩散能垒分别为0.88和0.89 eV, 相比于 $2\text{H}_2@CH$ 能垒增长约52%; 对于 $\text{N}_2 \cdot 3\text{H}_2@CH$ 和 $\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2@CH$ 中的 H_2 分子, 穿过五边形面的 H_2 扩散能垒分别为0.71和0.72 eV, 接近于 $3\text{H}_2@CH$ 中 H_2 分子扩散能垒的两倍. 意味着 N_2 和 CO_2 促进剂分子的存在阻碍了氢气在笼间的扩散, 从而有利于稳定氢气在 5^{12} 笼中三占据.

3 结 论

使用DFT计算对具有不同促进剂(CH_4 , C_2H_6 , N_2 , CO_2)的sI型包合水合物的稳定性、储氢能力及扩散能垒进行了研究. 结果表明, 纯氢气水合物及 CH_4 和 C_2H_6 氢气水合物 5^{12} 笼中最多容纳2个 H_2 分子, 而 N_2 和 CO_2 氢气水合物 5^{12} 笼中最多可容纳3个 H_2 . 由 $n\text{H}_2@CH$ 和 $X \cdot n\text{H}_2@CH$ 的振动红外光谱结果发现, 氢气的振动频率受到占据数及促进剂的共同影响. 此外, 探究了不同占据数及促进剂时一个 H_2 分子在包合物笼间扩散的能垒. 结果发现, 单占据氢气水合物中 H_2 分子穿过五边形面扩散到达相邻 $5^{12}6^2$ 笼中心的能垒高达0.82 eV, 当 5^{12} 笼中占据3个 H_2 分子时, 该能垒显著降至0.36 eV. 添加促进剂后 H_2 的扩散能垒表现出与纯氢气水合物类似的规律. 值得关注的是, N_2 和 CO_2 促进剂阻碍了 H_2 分子在包合物笼间的扩散. 研究结果为表征二元氢气水合物的储氢能力提供了新的见解, 探索了不同促进剂与氢

气水合物的稳定性及储氢能力之间的关系,有助于理解 sI 氢气水合物的储氢机制,并为设计和发展新
型包合水合物储氢材料提供理论指导.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230383>.

参 考 文 献

- [1] Sloan E. D., Koh C. A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, CRC Press, Colorado, 2007
- [2] Sum A. K., Koh C. A., Sloan E. D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48(16), 7457—7465
- [3] Strobel T. A., Koh C. A., Sloan E. D., *Fluid. Phase. Equilib.*, 2007, 261(1/2), 382—389
- [4] Chong Z. R., Yang S. H. B., Babu P., Linga P., Li X. S., *Appl. Energy*, 2016, 162, 1633—1652
- [5] Li X. S., Xu C. G., Zhang Y., Ruan X. K., Li G., Wang Y., *Appl. Energy*, 2016, 172, 286—322
- [6] Dickens G. R., *Science*, 2003, 299(5609), 1017
- [7] Javanmardi J., Moshfeghian M., *Appl. Therm. Eng.*, 2003, 23(7), 845—857
- [8] Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R. B., Bland A. E., Wright I., *J. Environ. Sci.*, 2008, 20(1), 14—27
- [9] Sun Q., Kang Y. T., *Energy*, 2015, 91, 712—719
- [10] Wang W., Bray C. L., Adams D. J., Cooper A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(35), 11608—11609
- [11] Gupta A., Baron G. V., Perreault P., Lenaerts S., Ciocarlan R. G., Cool P., Mileo P. G., Rogge S. V., Speybroeck V. V., Watson G., Voort P., Houllberghs M., Breynaert E., Martens J., Denayer J., *Energy Storage. Mater.*, 2021, 41, 69—107
- [12] Ghaani M. R., Schicks J. M., English N., *J. Appl. Sci.*, 2021, 11(2), 469
- [13] Mao W. L., Mao H. K., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2004, 101(3), 708—710
- [14] Patchkovskii S., Tse J. S., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2003, 100(25), 14645—14650
- [15] Belosludov R. V., Zhdanov R. K., Subbotin O. S., Mizuseki H., Kawazoe Y., Belosludov V. R., *J. Renew. Sustain. Ener.*, 2014, 6(5), 53132
- [16] Florusse L. J., Peters C. J., Schoonman J., Hester K. C., Koh C. A., Dec S. F., Marsh K. N., Sloan E. D., *Science*, 2004, 306(5695), 469—471
- [17] Matsumoto Y., Grim R. G., Khan N. M., Sugahara T., Ohgaki K., Sloan E. D., Koh C. A., Sum A. K., *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(7), 3783—3788
- [18] Ahn Y., Moon S., Koh D., Hong S., Lee H., Lee J. W., Park Y., *Energy Storage. Mater.*, 2020, 24, 655—661
- [19] Koh D. Y., Kang H., Jeon J., Ahn Y. H., Park Y., Kim H., Lee H., *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(6), 3324—3330
- [20] Sugahara T., Haag J. C., Warntjes A. A., Prasad P. S. R., Sloan E. D., Koh C. A., Sum A. K., *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(35), 15218—15222
- [21] Park S., Kang H., Shin K., Seo Y., Lee H., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(3), 1949—1956
- [22] Lu H., Wang J., Liu C., Ratcliffe C. I., Becker U., Kumar R., Ripmeester J., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(22), 9160—9162
- [23] Park S., Koh D. Y., Kang H., Lee J. W., Lee H., *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(35), 20203—20208
- [24] Grim R. G., Kerker P. B., Shebowich M., Arias M., Sloan E. D., Koh C. A., Sum A. K., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(34), 18557—18563
- [25] Tezuka K., Taguchi T., Alavi S., Sum A. K., Ohmura R., *Energies*, 2012, 5(2), 459
- [26] Atamas A. A., Koudriachova M. V., de Leeuw S. W., Cuppen H. M., *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(38), 22211—22220
- [27] Alavi S., Ripmeester J. A., *Mol. Simulat.*, 2017, 43(10/11), 808—820
- [28] Kumar R., Klug, D. D., Ratcliffe C. I., Tulk C. A., Ripmeester J. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 125(5), 1571—1574
- [29] Mao W. L., Mao H. K., Goncharov A. F., Struzhkin V. V., Guo Q., Hu J., Shu J., Hemley R. J., Somayazulu M., Zhao Y., *Science*, 2002, 297(5590), 2247—2249
- [30] Willow S. Y., Xantheas S. S., *Chem. Phys. Lett.*, 2012, 525, 13—18
- [31] Li D., Wang S., Du Q., Huang R., *J. Renew. Sustain. Ener.*, 2018, 10(3), 034902
- [32] Liu J., Hou J., Xu J., Liu H., Chen G., Zhang J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, 42(27), 17136—17143
- [33] Tsuda T., Ogata K., Hashimoto S., Sugahara T., Moritoki M., Ohgaki K., *Chem. Eng. Sci.*, 2009, 64(19), 4150—4154
- [34] Yoon J. H., Han J., Park J., Choi S., Yeon S. H., Lee H., *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69(5/6), 1432—1435
- [35] Alavi S., Ripmeester J. A., *Angew. Chem.*, 2007, 119(32), 6214—6217
- [36] Trinh T. T., Waage M. H., Vanerp T. S., Kjelstrup S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17(21), 13808—13812
- [37] Lu Q., He X., Hu W., Chen X., Liu J., *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(19), 12052—12061
- [38] Komatsu H., Ota M., Sato Y., Watanabe M., Smith R. L., *Chem. Eng. Sci.*, 2014, 108, 270—282
- [39] Takeuchi F., Hiratsuka M., Ohmura R., Alavi S., Sum A. K., Yasuoka K., *J. Chem. Phys.*, 2013, 138(12), 124504
- [40] Perdew J. P., Yue W., *Phys. Rev. B*, 1986, 33(12), 8800—8802
- [41] Kresse G., Joubert D., *Phys. Rev. B*, 1999, 59(3), 1758—1775
- [42] Grimme S., *J. Comput. Chem.*, 2006, 27(15), 1787—1799

- [43] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*(12), 5188—5192
- [44] Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*(16), 11169—11186
- [45] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A. Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [46] Zhang H., Huang H., Gao L., Fu Q., Cheng S., Bu Y., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*(19), 10669—10678
- [47] Ishmaev S. N., Sadikov I. P., Chernyshov A. A., Vindryaevskii B. A., Sukhoparov V. A., Telepnev A. S., Kobelev G. V., *Sov. Phys. JETP*, **1983**, *84*(1), 228—233
- [48] Ramya K. R., Venkatnathan A., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*(29), 7742—7745
- [49] Grim R. G., Kerker P. B., Shebowich M., Arias M., Sloan E. D., Koh C. A., Sum A. K., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*(34), 18557—18563
- [50] Li Q., Kolb B., Román-Pérez G., Soler J. M., Yndurain F., Kong L., Langreth D. C., Thonhauser T., *Phys. Rev. B*, **2011**, *84*(15), 153103

(Ed.: Y, K, S)