

中图分类号: O469

单位代码: 10425

学 号: S17090874



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

二维氢气水合物结构和稳定性的第一性原理研究

First-principles Study on the Structure and Stability of
Two-dimensional Hydrogen Hydrate

学科专业: 物理学

研究方向: 凝聚态物理

作者姓名: 钟 宏

指导教师: 李书光 教授

二〇二〇年五月

中图分类号：O469

单位代码：10425

学 号：S17090874



中國石油大學

硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

二维氢气水合物结构和稳定性的第一性原理研究

First-principles Study on the Structure and Stability of
Two-dimensional Hydrogen Hydrate

学科专业：物理学

研究方向：凝聚态物理

作者姓名：钟 宏

指导教师：李书光 教授

二〇二〇年五月

**First-principles Study on the Structure and Stability of
Two-dimensional Hydrogen Hydrate**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

Candidate: Zhong Hong

Supervisor: Prof. Li Shuguang

College of Science

China University of Petroleum (East China)

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名： 钟宏

日期： 2020 年 05 月 26 日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交、赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文，授权但不限于清华大学“中国学术期刊(光盘版)电子杂志社”和北京万方数据股份有限公司用于出版和编入 CNKI《中国知识资源总库》、《中国学位论文全文数据库》等系列数据库。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名： 钟宏

日期： 2020 年 05 月 26 日

指导教师签名： 李书光

日期： 2020 年 05 月 26 日

摘 要

氢能是 21 世纪最具发展前景的二次能源，其开发利用得到了世界范围内的高度关注。然而，氢能技术面临氢的规模制备、储存和运输等主要挑战，其关键是能否开发具有足够容量的储氢材料。目前储氢材料主要包括金属氢化物、碳基纳米材料、有机液体氢化物等，但都存在储量小、能耗高、安全性能差等缺点。近年来，气体水合物作为一种理想的储氢材料引起了广泛的研究。气体水合物是水与小分子气体形成的非化学计量性笼状晶体物质，又称笼型水合物。水合物晶体是一个高效的分子水平的气体储存器，每立方米水合物可以储存 160-180 m³ 气体。

本论文采用密度泛函理论计算和从头算分子动力学模拟相结合的方法考察了二维氢气水合物的基础水笼子结构、稳定性及其诸多影响因素。

首先，研究了二维氢气水合物的基本水笼子结构： 4^6 、 $5^2 4^5$ 、 $6^2 4^6$ 、 $7^2 4^7$ 、 $8^2 4^8$ 。结果表明， 4^6 和 $5^2 4^5$ 不能容纳氢气分子，归因于其笼子内部空间不足以包裹氢气分子； $6^2 4^6 \cdot \text{H}_2$ 具有最高的稳定性，这也从侧面反映了自然界中冰和雪结晶物都是六边形； $8^2 4^8$ 由于其内部空间较大，可包裹四个氢气分子。

其次，研究了疏水性夹缝（选用双层石墨烯）层间距对基本水笼子结构稳定性的影响。计算结果表明，当层间距设置为 9.0 Å 时，单氢气分子占据的基本水笼子稳定性最高。

最后，我们预测设计了四种氢气水合物晶体结构：BLHH-I、BLHH-II、BLHH-III 和 BLHH-IV。BLHH-I 由 $6^2 4^6 \cdot \text{H}_2$ 构成，其储氢量（2.703 wt%）是四种晶体结构中最大的，通过调研发现，其储氢能力比使用四氢呋喃（一种促进剂）的 sII 型氢气水合物更好，从受力角度分析，BLHH-I 表现出了最好的抗剪切力和拉伸力的作用。动力学模拟研究表明了温度对 BLHH 晶体结构稳定性的影响，结果显示低温时四种 BLHH 晶体结构比较稳定，温度较高时体系的内能升高，分子较为活跃晶体结构的稳定性能较差，会出现氢气分子从水笼子内逃逸的现象。除此之外，研究表明受限空间内的晶体结构相较于自由空间时更为稳定，在不同温度下均未出现氢气分子逃逸的现象，从计算结合能得到的结果分析，受限空间内的 BLHH 稳定性优于氢气水合物领域认可度较高的 sII 型氢气水合物。

关键词：二维氢气水合物，氢气储存，第一性原理，稳定性

First-principles Study on the Structure and Stability of Two-dimensional Hydrogen Hydrate

Zhong Hong (Physics)

Directed by Prof. Li Shuguang

Abstract

Hydrogen, as a clean sustainable energy resource, has attracted widespread attention from both scientific and industrial fields. Nowadays, hydrogen storage is a key technological barrier to the development and widespread use of hydrogen energy. The main hydrogen storage materials and technologies currently used include high pressure gaseous hydrogen storage, low temperature liquid hydrogen storage, metal hydride hydrogen storage, carbon-based material hydrogen storage, organic liquid hydride hydrogen storage, etc. Hydrogen hydrate as a green hydrogen storage method has caused extensive research. Among the many hydrates, two-dimensional hydrate is a novel structure hydrate, which can grow in a narrow confined space and has a high mass density. Two-dimensional hydrate is a kind of hydrogen storage hydrate with great research potential. However, the research on the type and stability performance of two-dimensional hydrogen hydrate is very scarce, which has caused great difficulties in its application.

In this thesis, first-principles research methods based on density functional theory are used to investigate the stability and influencing factors of the two-dimensional hydrogen hydrate. Previous studies on two-dimensional gas hydrates usually used methane as a guest molecule to study the two-dimensional methane hydrate formation method and crystal configuration. In the existing theoretical studies, the phase of the two-dimensional hydrogen hydrate is an amorphous configuration. And so far, regular crystal phase has not been synthesized.

As a result, we studied the basic two-dimensional hydrate cages firstly, involved in the two-dimensional hydrogen hydrate amorphous structure: 4^6 , 5^24^5 , 6^24^6 , 7^24^7 , 8^24^8 . After a large number of calculations, 4^6 and 5^24^5 do not have the ability to store hydrogen in five kinds of two-dimensional hydrate-based cages. $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ shows the best stability as a structure capable of storing hydrogen. Because of the large internal space, 8^24^8 can enclose up to four hydrogen

molecules. As the hydrogen filling number increases, the stability of the infrastructure decreases. On the other hand, the stability of the two-dimensional hydrogen hydrate basic structure is affected by the interlayer distance of hydrophobic interstitials (graphene). According to the results, the most stable configuration of the cage occupied by a single hydrogen molecule corresponds to a layer spacing of 9.0 Å.

Importantly, we predict four two-dimensional hydrogen hydrate crystal structures: BLHH-I, BLHH-II, BLHH-III, and BLHH-IV. BLHH-I is composed of $6^24^6 \cdot \text{H}_2$, and its hydrogen storage capacity (2.703 wt%) is the largest of the four crystal structures. And also, its hydrogen storage capacity is better than sII hydrogen hydrate using tetrahydrofuran. In term of force, BLHH-I showed the best anti-external force effect. dynamic studies show that the BLHHs structure are relatively stable at low temperatures. On the other hand, the crystal structure in the confined space is more stable than in free space with no hydrogen molecule escaping. From the analysis of the results obtained from calculating the binding energy, BLHHs in the confined space is better than hydrogen the sII type hydrogen hydrate with high recognition in the hydrate field.

Keywords: Two-dimensional hydrogen hydrate, Hydrogen storage, First-principles, Stability

目 录

第一章 绪 论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 水合物储氢技术.....	1
1.1.2 二维气体水合物.....	4
1.2 本论文研究意义：探究新型二维氢气水合物储氢.....	7
1.3 本论文研究内容.....	8
第二章 理论基础与计算方法.....	9
2.1 密度泛函理论的基本定理及交换关联泛函.....	9
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理.....	9
2.1.2 Kohn-Sham 方程及近似方法.....	10
2.2 色散修正理论.....	11
2.3 赝势.....	13
2.4 计算软件及程序介绍.....	15
2.4.1 Materials Studio.....	15
2.4.2 VASP.....	15
2.4.3 VASPKIT.....	15
2.5 本章小结.....	16
第三章 二维氢气水合物基础水笼结构的稳定性研究.....	17
3.1 模型和方法.....	17
3.2 自由空间内的基础结构.....	19
3.2.1 结构优化及氢气填充率分析.....	19
3.2.2 结构的稳定性.....	23
3.3 基础结构在受限空间内的稳定性分析.....	25
3.3.1 结构优化.....	25
3.3.2 层间距对稳定性的影响.....	26
3.4 本章小结.....	27
第四章 二维氢气水合物晶体结构的预测与稳定性研究.....	29
4.1 模型与方法.....	29
4.2 二维氢气水合物晶体结构的设计.....	30

4.3 二维氢气水合物晶体的稳定性.....	32
4.3.1 自由空间内的二维氢气水合物晶体.....	32
4.3.2 受限空间内的二维氢气水合物晶体.....	36
4.3.3 二阶弹性常数.....	39
4.3.4 BLHH 和 sII 型氢气水合物.....	41
4.4 本章小结.....	43
结 论.....	45
参考文献.....	47
攻读硕士学位期间取得的学术成果.....	54
致 谢.....	55

第一章 绪 论

1.1 研究背景

能源作为当前国家经济发展的基础之一，对国家经济的发展和人民日益增长的对高质量生活的需求发挥着重要作用。当前，全球局势下人口的过快增长以及个人收入的增加正日益加速对能源需求。目前，能源供给的主力军仍然是传统的化石燃料，对化石燃料的过度使用不仅会加速对能源消耗，还会引发一系列环境问题，例如温室效应会加剧气候变化，空气污染对人类的危害已体现在诸多重工业城市及其周边地区，水污染则直接危害到人们的健康。因此，开发绿色的、环保的、新型能源对于人类来说已刻不容缓。

氢被誉为未来可持续能源的清洁能源载体，可用于将可再生能源（例如太阳能和风能）转换为氢，其燃烧时除了产生我们需要的热能以外产生的副产物只有水^[1,2]，所以氢气被视为 21 世纪最有前途的二次能源^[3]。当前，已广泛应用于实验和工业中的常规氢气存储方法包括压缩气体储存法和氢气液化储存法，其中，压缩氢气至 15g/L 时使用的压力为 30 MPa，如此高压会在运输和存储过程中带来安全隐患^[4]。液化氢气法的液气温度临界点是 33.19 K^[5]，要维持并达到低于此温度的条件将消耗大量的能量。综上，传统的储氢方法存在高能耗、低安全系数等缺点，基于此，众多的氢气存储方法被开发了出来：化学存储^[6-8]、物理吸附^[9-11]、水合物储氢^[11-15]等。

1.1.1 水合物储氢技术

气体水合物的生成和分解过程从微观角度上可以这样认为，作为客体的气体分子和作为主体的水分子可以进行特异性结晶和分解的行为，这种行为可以人为的从动力学或者热力学角度进行调控，利用二者的这种行为机制随即应运而生了水合物储气技术。

纵观多种氢气储存方法，水合物储氢法绿色、环保，是众多氢气储存方法中形式较为新颖的一种。水合物是一种水分子包合轻质气体分子的包合物，通常水分子被视为主体分子，构成了水合物的基本骨架，而轻质的气体分子则扮演了客体分子的角色，被包裹在水笼子内。水合物晶体结构的三种主要类型^[16,17]展示在图 1-1 中，从上到下依次是 sI 型（ $5^{12}, 5^{12}6^2$ ）、sII 型（ $5^{12}, 5^{12}6^4$ ）和 sH 型（ $5^{12}, 4^35^66^3, 5^{12}6^8$ ），在这三种晶体结构中，sI 型和 sII 型水合物为立方晶体结构，sH 型水合物属于六方晶体结构。目前，进入

人们视野最频繁的有关水合物的话题，当属天然气水合物，天然气水合物作为一种已存在于自然界中的新型能源，极具应用价值^[17]，除此之外，水合物因其具有安全性、清洁性、经济性，低能耗等优点而被应用于气体的存储，分离和运输^[18-20]。从 1993 年 Vos 等人^[21]在极端条件下（0.75GPa、3.1GPa 和 295K）在实验中合成 sII 型氢气水合物开始，对于将氢气水合物视为储氢手段的研究层出不穷。

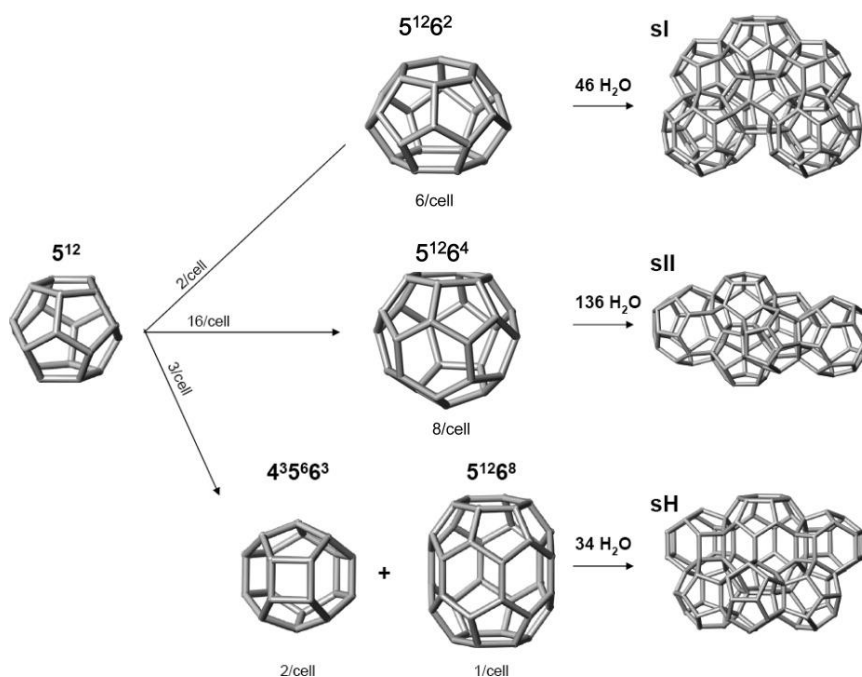


图 1-1 水合物的三种结构示意图：sI、sII 和 sH^[22]

Fig1-1 Structures of the sI, sII and sH hydrates^[22]

在实验方面，越来越多对于氢气水合物生成的研究方法和结果被报道。2002 年，Mao 等人^[23]通过对实验合成的 sII 型氢气水合物进行中子衍射、XRD、红外光谱、拉曼光谱等分析，表明小笼子由 2 个氢气分子占有，大笼子由 4 个氢气分子占据。但是纯氢气水合物的生成压过高，如图 1-2 所示，一般在 200 MPa 以上，在实验操作与工程应用中都存在一定的安全风险。为了降低氢气水合物生成的条件人们通常采用添加促进剂的方法，但在奏效的同时也会带来新的问题：氢气储量大大降低，如表 1-1 所示。

在理论计算领域，Patchkowskii 和 John^[24]通过第一性原理的手段报道了 sII 型氢气水合物可在相较温和的条件下（200 MPa 和 250 K）保持稳定；Katsumasa^[25]等人使用 GCMC 模拟方法在较大的压力和温度范围内进行了计算，结果显示氢气水合物的储氢量主要取决于压力的大小；北京大学的卢海龙教授团队^[26]研究发现氢气和氮气混合气体水

合物也可以存在，而且无论在大笼子中还是小笼子中都存在氢气。尽管目前对水合物储氢法的研究很多，然而 sII 型氢气水合物中氢分子的分布情况尚无定论，需要进一步研究。

表 1-1 使用促进剂（四氢呋喃）后的氢气水合物的储氢量

Table1-1 Hydrogen storage capacity in hydrate using promoter (Tetrahydrofuran)

Type	Concentration	Sample size (g)	Amount of hydrogen storage (wt%)	Refs.
sII	0.15 mol%	5	0.43	Strobel et al. ^[27]
sII	0.2 mol%		0.83	Anderson et al. ^[28]
sII	5.6 mol%	1	0.95	Sugahara et al. ^[29]
	5.56 mol%	10	0.28	Nagai et al. ^[30]
sI, sII	5.56 mol%		1.05	Ogata et al. ^[31]
	1 mol%	1	0.1	Talyzin et al. ^[32]
	5.56 mol%		1	Saha et al. ^[33]
	5.56 mol%	7.36	0.19	Yoshioka et al. ^[34]
	5 mol%		0.12	Veluswamy et al. ^[35]
	3.5 mol%		0.169	Veluswamy et al. ^[35]

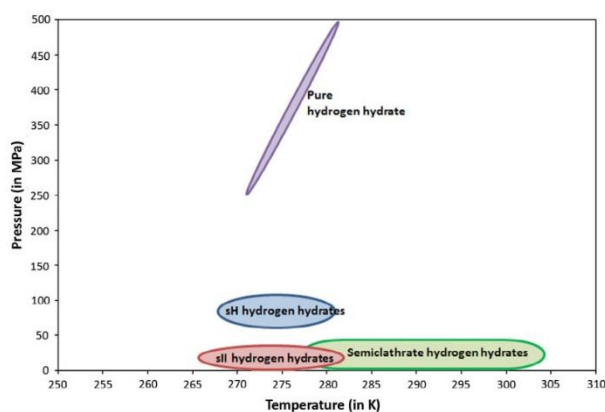


图 1-2 不同氢气水合物结构的温度和压力生成条件示意图^[12]

Fig1-2 Schematic plot showing temperature and pressure conditions for existence of different hydrogen hydrate structures^[12]

1.1.2 二维气体水合物

低维度水合物储存氢气的优点在于其结构致密，单位体积内储存氢气数量多，目前已有科学家对这一课题进行研究。中科院有关研究人员参考他们前期低维甲烷水合物及气体水合物的研究工作，提出了将氢气分子置于一维碳纳米管中的新研究思路^[36]。在之后的研究中，他们在理论上进行了预测：在温度压力合适的环境中，低维氢气水合物是可以形成的。他们的研究表明，一维氢气水合物中的氢气分子被冰纳米管包裹，形成了准一维氢气分子链，如图 1-3，这与体相氢气水合物中氢气分子被包裹在水笼子有所不同，特别地，当冰纳米管呈八边形结构排布时，氢气分子会保留气态时的性质在管内自由流动。

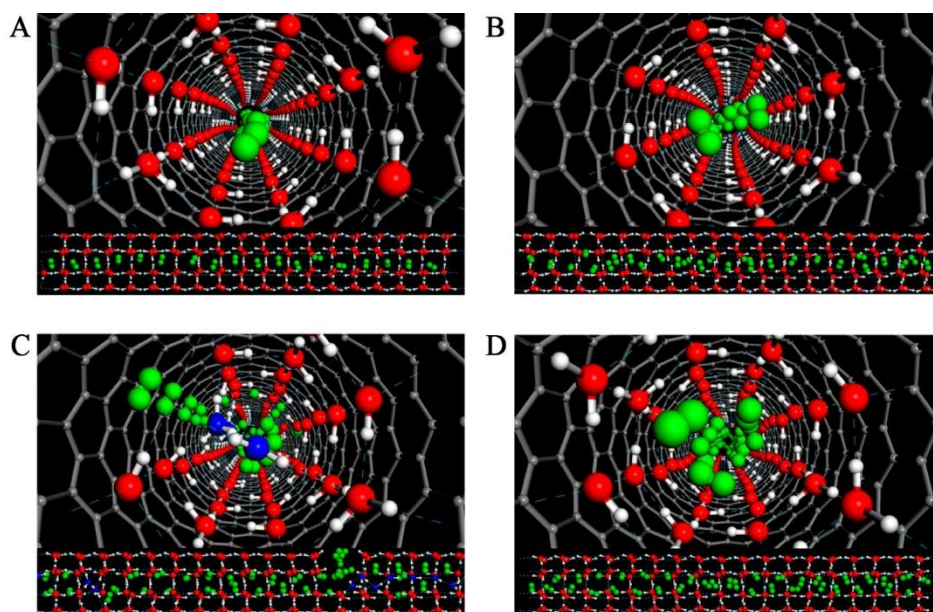


图 1-3 单壁碳纳米管中形成的准一维八边形 H_2 水合物^[36]。(A) 单占据的八边形 H_2 水合物；(B) 接近完美的八边形 H_2 水合物（单占据和双占据）；(C) 双占据的八边形 H_2 水合物（存在一些缺陷）；(D) 接近完美的双占据的八边形 H_2 水合物

Fig1-3 Quasi-1D octagonal H_2 hydrates formed in single-walled carbon nanotubes^[36]. (A) Singly occupied (per prism) octagonal H_2 hydrate; (B) a nearly perfect octagonal H_2 hydrate with both single and double occupancy; (C) doubly occupied (per prism) octagonal H_2 hydrate with some defects; (D) a nearly perfect doubly occupied octagonal H_2 hydrate

二维气体水合物的研究思路最初来源于多种低维冰结构的发现。在理论层面，科学家们发现了多种形式的低维冰结构，其中包括单分子层和双分子层等结构形式^[37-44]，Kimmel 等人^[45]的实验研究表明双层六角形冰结构在石墨烯修饰的铂(111)面被观测到。除此之外，科学家们发现一些可以在二维方向上拓展的冰结构也可以进行气体填充，形

成填充冰结构。针对冰 Ih^[46,47]、冰 II^[21,48]和冰 Ic^[21]的构型，已发现可以拓展。Qian 等人^[47]使用从头算方法预测了两种氢气填充冰构型——Ih-C₀ 和 C₃，Ih-C₀ 和 C₃ 具有极高的氢气密度，如图 1-4 所示。

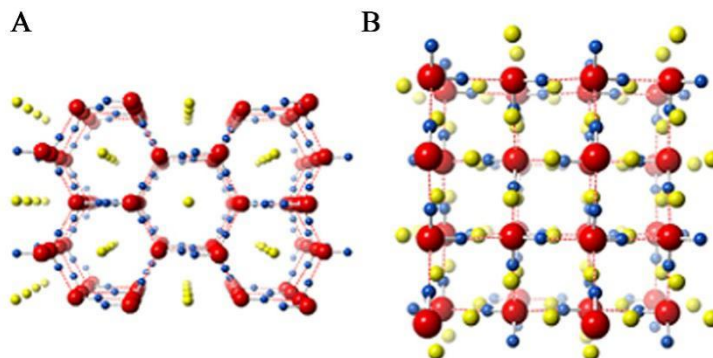


图 1-4 氢气填充冰 Ih-C₀ 和 C₃ 相的晶体结构^[47]。(A) 0.5GPa 的 Ih-C₀ 结构；(B) 30GPa 的 C₃ 结构

Fig1-4 Crystal structures of Ih-C₀ and C₃ phases^[47]. (A) Ih-C₀ structure at 0.5 GPa; (B) C₃ structure at 30 GPa

2010 年，Bai 等人^[37]使用经典分子动力学模拟方法在仅能容纳单个水分子层的输水性纳米孔隙内生成了单分子层的氙气水合物，顾名思义，这个夹层内只有一层分子，与传统意义上的水合物不同的是，这种气体水合物的客体分子并没有被限制在由主体分子构建的空腔内，虽然这种结构并不是完美的二维气体水合物，但也明确说明了二维气体水合物存在的可能性，这也是我们这项工作参考的依据之一。如图 1-5 (A) 所示，分子动力学模拟生成的氙气水合物结构中氙气分子被八元环包裹，当中所有的八元环又通过四元环连接在一起，这使得整个平面可以由这种水环组合填满，有趣的是，这种结构具有阿基米德 4.8² 结构特征。同时，Bai 等人使用分子动力学模拟也发现，去除这种构型中的氙气分子剩余的部分也可以稳定存在，剩余的部分从另一个角度来看其实就是单层冰结构，如图 1-5 (B)。换种说法，这种单层氙气水合物的实质就是填充氙气行成的二维填充冰结构水合物。

2012 年，美国内布拉斯加大学林肯分校曾晓成课题组^[42]首先使用分子动力学的方法证明了二维气体水合物的存在。他们在 7 – 9 Å 的狭小空间内，通过对温度和压力的准确调控可以生成二维甲烷水合物，这种水合物的结构与上述提到的阿基米德构型极为相似。

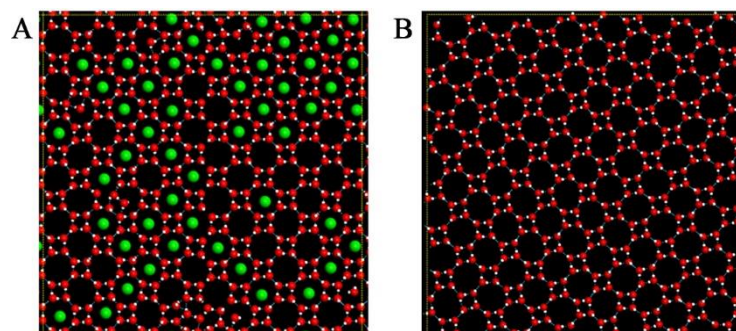


图 1-5 单层水合物示意图^[37]。(A) 单层氩气水合物；(B) 单层 $4 \cdot 8^2$ 结构冰

Fig1-5 Monolayer hydrate sketch ^[37]. (A) A snapshot of monolayer Ar clathrate; (B) a snapshot of monolayer low-density ice which geometric pattern is identical to Archimedean $4 \cdot 8^2$ truncated square tiling

作为延伸，宁波大学的赵文辉^[49,50]使用同样的技术手段多种客体分子的情况进行模拟，他们发现，甲烷、乙烷、丙二烯和氢气都可以形成准二维气体水合物。他们的模拟过程中生成了无定型二维氢气水合物，这类水合物中存在四元、五元、六元、七元、和八元的环状结构（图 1-6），由于氢气分子体积过小，很难形成确定形状的二维水合物结构，这也解释了无定型水合物现象的出现。值得注意的是，在图 1-6 (A) 中展示不定型二维氢气水合物中，单个水笼子可能会包裹一个及以上的氢气分子，他们预测，完美的氢气水合物结构应该是“蜂窝状”结构，如图 1-6 (B) 所示，且每个六边形水笼子中都只包含了一个氢气分子。

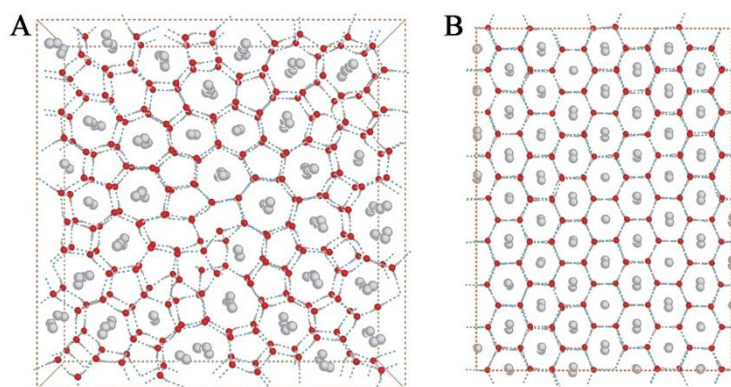


图 1-6 二维氢气水合物示意图^[49]。(A) 无定型二维 H_2 水合物；(B) 理想二维六边形 H_2 水合物晶体

Fig1-6 The inherent structures ^[49] of (A) bilayer amorphous H_2 clathrate and (B) constructed perfect bilayer hexagonal H_2 clathrate

对二维水合物的研究一直在延续，2017 年，大连理工大学的赵纪军课题组^[51]使用

GCMC 方法和第一性原理方法预测了二维甲烷水合物的结构。他们的研究表明不同的甲烷-水比会导致不同类型的水合物的生成，他们预测了两种可在二维方向上展开的结构——MH-IV 和 MH-V，这两种结构存在于贫水富甲烷的条件下。

1.2 本论文研究意义：探究新型二维氢气水合物储氢

作为一种极具潜能的绿色能源，目前对氢气生成、储存、应用的发展已在世界范围内掀起了一股的能源革命热潮，中国、美国、欧洲和日本已经陆续拟定了长久的氢能发展规划。在如此全球能源变革与国内深化能源结构调整新形势下，中国指定的“十三五”规划中提到要努力构建绿色安全、高质量的能源系统，氢能相较于传统能源来说清洁且可以重新生产，是未来清洁低碳能源系统的重点之一。

目前在工业上或实验室中采用或正在研究的主要储氢材料和技术，包括高压气态储氢、低温液态储氢、金属氢化物储氢、碳基材料储氢、有机液体氢化物储氢等。这些技术中的大多数都有各自的优点和缺点，例如能耗大，潜在的安全隐患等，并且暂时还没有达到广泛的实用标准。若要将氢能应用到实际生活中，氢气储存这一难题的解决就显得尤为重要。

相较于常规的储氢方法，本课题要提及的水合物储氢方法属于一种新型的氢气储存方法，这类储氢方式具备以下一系列优点：

- 1) 储氢水合物载体为水，价格低廉且来源广泛；
- 2) 氢气的储存和释放可以互逆，无需添加催化剂；
- 3) 储氢水合物燃烧后产物为水，对环境无污染；
- 4) 在常温常压下就可以使用，不存在安全隐患；

但是常规水合物形成压过高，而且在质量密度方面很难达到国际通用标准，添加热力学促进剂后，形成压会显著降低，减少实际操作的难度，但是这种方法会使得质量密度更加低，难以满足实际要求。

二维水合物作为一种水合物研究领域的新型结构有诸多优点，其可以在 20 \AA 以下的狭小空间内生长，且其氢气的质量分数较高，是一类极具研究价值的水合物。若二维水合物用来储氢，则可以完美解决常规水合物质量密度不高这一问题，但是，目前对于二维氢气水合物的形成条件的相关报道很少且温压条件尚不明确，同时，当前还未出现

针对二维氢气水合物的基础水笼子结构的类似研究。

如何安全有效地储存氢气是科学界亟待解决的问题，本项课题的目的也在于此，为国家能源战略的成功实施尽一份力。

1.3 本论文研究内容

关于将二维水合物应用到氢气储存领域，最基础的问题是了解二维氢气水合物这一介质的稳定性，若这种物质是稳定的则证明了将其作为储氢手段的可能性，因此本文关于二维氢气水合物稳定性的研究我们通过两个方面展开：

(1) 二维氢气水合物基础笼子结构稳定性的研究

通过对大量文献的调研，我们发现无定型二维氢气水合物的基础笼子结构包括从四到八元环的水笼子结构，这些环状结构都是由双层水分子及氢键构成的笼型结构，目前对这些基础结构的研究还接近空白，故本文利用一章的篇幅对二维氢气水合物基础结构的稳定性进行说明，解决如下几个关键的科学问题：a. 以往的动力学研究中填充氢气的笼子结构表述不够，具体能填充氢气的笼子结构有哪些尚不明确；b. 基础水笼子的结构性质（笼子边长、储氢数量、氢键长度等）缺乏研究；c. 不同数量的氢气对笼子结构稳定性的影响如何，单个水笼子的储氢极限是什么；d. 受限于夹层空间内的基础笼子的稳定性对夹层间距的响应是怎样的。

(2) 二维氢气水合物晶体结构稳定性的研究

基于对基础结构稳定性的分析，基础水笼子的储氢能力以及其对夹层间距的依赖性有了基本的了解。这一部分主要完成了对二维氢气水合物晶体结构的设计，大量的几何结构设计样本保证了筛选得到的晶体结构的合理性，随后对以下几个科学问题进行了解答和求证：a. 晶体结构在完成设计之后如何调控结构的储氢量；b. 作为对比，常见的sII型氢气水合物的最优极限氢气储量是多少，稳定性如何；c. 二维氢气水合物在不同的梯度温度条件下稳定性是如何变化的，氢气分子的移动规律是怎样的。

第二章 理论基础与计算方法

第一性原理计算 (First Principles Calculation), 也称为从头算 (ab initio calculation), 其基本思想是将多原子构成的体系当作电子和原子核 (或原子实) 组成的多粒子体系, 构造出能够描述相互作用多粒子体系的哈密顿量, 通过数值求解量子力学的薛定谔方程, 对体系进行“非经验性”的模拟。相对于经验的 (empirical) 或半经验的 (semi-empirical) 理论, 第一性原理计算由于不依赖通过拟合实验数据就可以获得材料的各种特性, 而且具有较高的可信度和非常好的可移植性, 已经成为物理、化学等学科中应用最广的模拟方法。

广义的第一性原理计算其实是一种基于量子力学原理的计算方法, 大致可以分为两类: 一类是从头计算, 以 Hartree-Fock 自洽场作为基础; 第二类是密度泛函理论, Density functional theory (DFT), 这种方法的核心在于使用电子密度去替代熟知的波函数。狭义的第一性原理计算一般来说指的就是从头计算原理, 之所以这样命名, 一个重要的原因就是第一性原理计算中不需要使用任何经验参数, 仅用到电子质量、光速等很少数据, 这一优点同时也导致了一个缺点: 不使用任何经验参数使得计算过程相对比较缓慢。为了平衡计算时速度和精度的关系, 在计算时可以适当的增加一些经验参数, 取得二者之间的平衡既不影响计算速度, 对计算的精度也不大。目前, 第一性原理计算方法已经成为了材料计算领域内的一类重要技术方法, 在本文中, 我们所有表明的第一性原理计算全部是指基于 DFT 的计算。

2.1 密度泛函理论的基本定理及交换关联泛函

2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理

密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的两个基本定理就是 Hohenberg-Kohn 的两套定理^[52]。Hohenberg-Kohn 定理的主要研究主体是基态非简并且不计自旋的费米子, 该定理由 Hohenberg 和 Kohn 在 1964 年提出, 具体内容为:

1) 对于在外势场中的任意多原子体系, 其所处的外势场由基态的电子密度唯一确定 (常数除外)。不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子密度函数 $n(r)$ 的唯一泛函。

2) 对任意给定的外势场, 能量泛函 $E[n(r)]$ 对正确的粒子密度函数 $n(r)$ 取极小值, 并等于基态能量。

在 Hohenberg-Kohn 定理下, 处于外场作用下的体系的哈密顿量可以表示如下:

$$\hat{H} = \hat{U}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{N-N} + \hat{U}_{ext} \quad (2-1)$$

其中, 外场作用由 \hat{U}_{ext} 来表示, 这种作用对体系中所有电子都是相同的。对应地, 体系的能量是:

$$E[n(r)] = E_{int}[n(r)] + E_{ext}[n(r)] + E_{N-N} \quad (2-2)$$

其中, $E_{int}[n(r)]$ 表示电子的动能; 电子和电子之间相互作用势能也由 $E_{int}[n(r)]$ 表示; $E_{ext}[n(r)]$ 为离子实之间的相互作用势能; E_{N-N} 为外场给予的总能量。进一步分析, $E_{int}[n(r)]$ 表示的电子和电子间的互相作用能应当包括电子与电子之间的库仑相互作用和电子与电子之间的其他相互作用, 可以表示为:

$$E_{int}[n(r)] = T_e[n(r)] + E_{e-e}[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (2-3)$$

进一步地, 电子与电子间的其它相互作用 $E_{xc}[n(r)]$ 又包括电子间的交换能 $E_x[n(r)]$ 和电子间的关联能 $E_c[n(r)]$ 两部分, 即

$$E_{xc}[n(r)] = E_x[n(r)] + E_c[n(r)] \quad (2-4)$$

至此, 根据 Hohenberg-Kohn 的两套定理, 体系基态能量的求解的关键就在于通过求解粒子密度函数 $n(r)$ 进而求解电子的动能, 电子间的交换能和电子间的关联能。

2.1.2 Kohn-Sham 方程及近似方法

为解决体系电子动能和基态粒子数密度计算的问题, W. Kohn 和 L. J. Sham 于 1965 年提出了 Kohn-Sham 方程^[53]。K-S 方程的基本思想就是将相互关联的多电子体系最大近似程度上的实现单电子近似, 在运用 DFT 计算方法解决具体问题的时候, 不得不提到的便是交换关联泛函。 $E_{xc}[n(r)]$ (交换关联泛函) 是众所周知的 Kohn-Sham 方程中的未知项, Schrödinger 方程的准确求解, 只有通过对这一项作出合理的近似才能解出, 并且它的选取可直接影响理论计算的准确性。目前, 交换关联泛函主要有三大类, 即局域

密度近似 LDA (local density approximation)、广义梯度近似 GGA (generalized-gradient approximation) 和混合泛函^[54]。

局域密度近似 (LDA) 是最简单的交换关联泛函近似, 其核心思想是以均匀电子气的交换关联能作为零级近似用于实际体系的计算^[55]。其表达式为

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2-5)$$

很多体系都可以被局域密度近似可以很好地描述, 尤其是那些电子密度变化缓慢的体系或者高电子密度的体系。但是, 当描述电子密度发生急剧变化的系统时, LDA 通常会高估它们的相互作用能, 如内聚能和分子键能。

为了改进电子密度分布不均匀引起的误差, 人们通过引入电荷梯度对 LDA 进行了合理地修正, 得到的这一类新的交换关联泛函就是广义梯度近似 (GGA)^[56,57]。相比于 LDA, GGA 改进了原子交换能和相关能的计算结果, 能够很好地描述电子密度变化较快的体系^[57]。其表达式为

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2-6)$$

目前为止, GGA 包含多种形式的交换关联泛函, 如常用的 PW91、PBE、RPBE 等^[56-58]。事实上, GGA 试用的计算体系和 LDA 不完全相同, 所以计算结果在与实验值比较时也是有出入的。因此, 在对一个体系进行理论计算之前, 应对这两种近似方法都进行详细地测试, 为体系选择较为合理的交换关联泛函。

混合泛函是将 Hartree-Fock 理论和密度泛函理论相结合, 也就是将 Hartree-Fock 的严格交换能与 DFT 的近似交换关联能按一定比例混合起来, 根据混合比例不同, 从而得到不同的泛函如 B3LYP^[59,60]、PBE0^[61]、s X-LDA^[62]等。

目前, DFT 已经成为材料计算领域里一种计算电子结构的标准工具, 但局限的是, DFT 只能给出温度为 0K 和气体压强为 0 atm 的结果, 这与真实环境是不同的。为了能够真实地描述有限温度和气体压强状态, 第一性原理热力学方法被逐步发展起来^[63-66], 此方法通过采用合适的热力学函数将密度泛函理论的结果拓展到了整个温度和压强范围。

2.2 色散修正理论

色散力属于长程作用力, 是一种弱相互作用, 其可以被看作是电子从一个区域到另

一个区域时引起附近电荷密度瞬时涨落所产生的相互作用。根据 Hohenberg-Kohn 定理我们可以知道，若准确求出 $E_{xc}[n(r)]$ ，那么体系的基态能量和基态电子密度就可以通过变分原理准确求出。所以，关键问题在于 $E_{xc}[n(r)]$ 的求解，为解决这一问题，人们通常采用局域和半局域密度泛函近似。这些局域或半局域近似只能处理近程电子相互作用，因此可以很好地描述离子键、共价键等相对较强的化学键信息；而对长程的色散相互作用却无能为力，例如范德瓦尔斯复合体。目前，一些常用泛函（如 B3LYP）在描述非共价键相互作用体系时都表现出纯排斥作用，原因在于它们不能准确描述分子间的长程色散作用^[67,68]。

针对密度泛函方法对色散相互作用描述不准确的问题，当前应用最广也是最有效的方法就是对其引入经验的色散校正项。基于此，学界发展了很多种关于色散校正的方法，调研中发现，目前较为流行的四类修正方法为：

- 1) 电子相互作用层次近似（vdW-DF），这种近似类型的核心思想就是通过拟合不同以往的 Van der Waals 密度泛函^[69,70]；
- 2) 原子相互作用层次近似（DFT-D），这种方法主要原理是在以前的 DFT 的基础上加上简单的色散力修正^[71,72]；
- 3) 原子-电子相互作用层次近似（DCACP），这主要是指 Lilienfeld 等人提出的基于改造赝势的方法^[73]；
- 4) 由 Becke 等人提出的在以前的密度泛函的基础上混合加上 Hatree-Fock 方程的方法^[74]。

其中，DFT-D 方法是目前学界公认的极具潜力且炙手可热的方法，这种方法实现非常容易，而且不会增加任何计算量。DFT-D 方法的一个明显的优势就是很容易单独地估计出色散相互作用能，除此之外，另一个值得大家关注的点是 DFT-D 方法不仅加强了对泛函的长程描述，而且其对其他很多方面也表现出一定优势，如热化学。关于色散相互作用的描述之所以很难表达，主要是因为交换关联势表述的不正确，而 DFT-D 方法对色散相互作用的正确描述从本质上讲也可视其为对交换关联势做了矫正。目前，使用较为广泛的是由 Grimme 等人发展起来的 DFT-D2 和 DFT-D3，针对不同的体系应选用合适的方法，本论文经过试算比较之后选用的方法是 DFT-D2。

2.3 赝势

赝势的主要作用是用来模拟描述实际的电势，根据电子在计算过程中的贡献，可以将电子分为两部分：芯电子和价电子，原子的内层电子（即芯电子）受到原子核的约束而紧紧围绕在原子核周围，在原子形成晶体时，仅有外层电子（即价电子）发生轨道交叠^[54]。因此，我们可以将求解电子波函数分成两个部分，一是芯电子波函数，二是价电子波函数。由于芯电子部分的电子波函数变化非常缓慢，类似于自由电子的平面波。所以将原子核和芯电子结合在一起描述中心位置的波函数，它们对价电子的影响可用一个假的势（赝势）来描述，赝势可以由一系列自由电子的平面波组成。电子波函数的赝势变化平缓，没有剧烈的振荡，同时，它可以由相对较少的平面波表示，这种波函数的节点类型也意味着没有比比其本征值更低的量子态来与它正交，所以不需求解内部电子的状态，大大减少了计算量，如图 2-1 描述了由全电子的原子模型向赝原子模型转变及波函数变化。

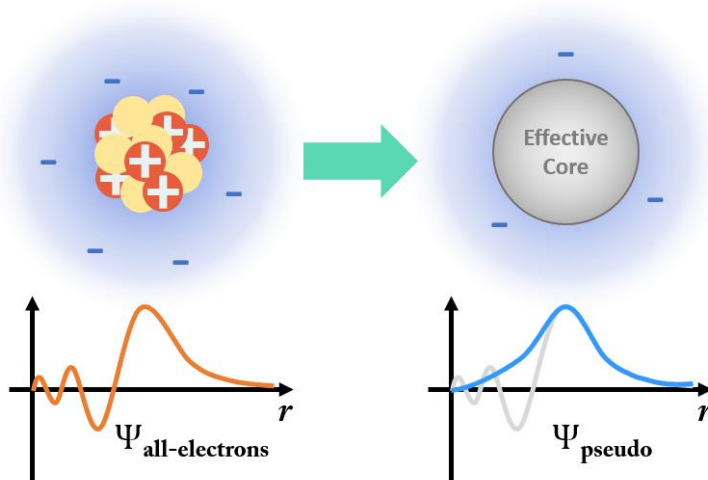


图 2-1 全电子原子模型向赝原子模型转变及波函数变化示意图^[54]

Fig2-1 Schematic of the transition from the all-electron atom model to the plutonium atom model and the change of wave function^[54]

常见的赝势主要包括三类：模守恒赝势（Norm Conserving Pseudo Potential, NCPP）^[75]、超软赝势（Ultra Soft Pseudo Potential, USPP）^[76]及投影缀加平面波方法（Projector Augmented Wave, PAW）^[77]。模守恒赝势的基本思想是截断半径内的电子数与全电子情况下相同截断半径内的电子数保持一致，即赝势的生成满足标准：

$$\int_0^{r_c} |\psi_{PP}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi_{AE}(r)|^2 dr \quad (2-7)$$

与全电子法相比，这种赝势的缺点在于只能给出价电荷的密度，而不能给出总的电荷密度。

与上述提到的 NCPP 赝势相比，USPP 赝势在数学模型上表现为一种更为平滑的近似，其消除了径向节点，这就大大减少了体系所需平面波数（较小的截止能），在不影响计算精度的前提下减小了计算成本，提高了计算速度。与 NCPP 赝势相同的是，USPP 赝势同样只提供价电荷密度。

PAW 赝势可以归结为冻结核全电子势，其可以产生赝势和线性叠加平面波，具有较高的计算效率和精度，具体为：其对芯电子和价电子的波函数分别作了不同的映射描述。PAW 赝势的构成示意图如图 2-2 所示， Ψ_{inter} 为由平面波扩展表示的价电子波函数， Ψ_{core} 为投影在离子实中心的径向网格中的芯电子波函数， Ψ_{net} 为芯电子波函数和价电子波函数的重叠部分，所以，去除重叠部分的波函数 Ψ_{net} 最终得到的波函数 Ψ_{PAW} 是较为接近真实的全电子波函数的。 Ψ_{PAW} 表示为：

$$\Psi_{PAW} = \Psi_{inter} + \Psi_{core} - \Psi_{net} \quad (2-8)$$

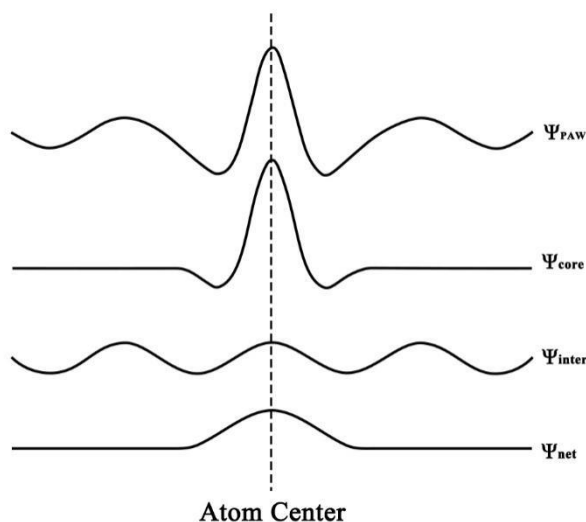


图 2-2 PAW 势的构成示意图

Fig2-2 Synthetic scheme of Projector Augmented Wave pseudopotential

2.4 计算软件及程序介绍

2.4.1 Materials Studio

Materials Studio 软件是美国 Accelrys 公司开发的用于材料计算的软件，其功能包括材料建模、仿真模拟、性质(能)分析等，软件的 Windows 版本内置模块 Materials Visualizer 是一个用于图形交互的界面，可用于各类可视化三维材料模型的构建，该软件还包括参数设置和结果分析的功能。另外，Materials Studio 还设有很多用于不同类型计算的模拟模块，如 Discover, Equilibria, DMol3, CASTEP 等，几乎每一个从事材料计算的科研工作者都接触过这个软件。在本研究中，我们主要使用 Materials Studio 软件进行二维氢气水合物模型的建立，以及模拟结果的可视化观察。

2.4.2 VASP

本研究的主要计算部分都是通过 VASP 完成的，VASP 的全称是 Vienna Ab-initio Simulation Package，其是由 Vienna 大学的 Hafner 小组开发的基于 DFT 并使用平面波赝势用于量子力学-动力学模拟和第一性原理电子结构计算分析的程序包，VASP 是目前世界上用于第一性原理计算最广泛的商用软件包之一，其功能包括计算材料的结构参数（键长，键角等）和构型优化，计算材料的力学性质、状态方程、电子结构、磁学和光学性质，从头算分子动力学模拟和 STM 模拟等^[78,79]。其使用缀加平面波的方法来描述电子和离子实之间的相互作用，可以对上千个原子的体系进行结构优化计算和从头算分子动力学模拟。本研究中主要是用 VASP 对二维氢气水合物模型进行结构优化和考察温度对动力学稳定性影响的从头算分子动力学计算。

2.4.3 VASPKIT

VASPKIT 是一款服务于 VASP 程序包的后处理工具，同时一款只使用 FORTRAN 编写，只能在 LINUX 环境下运行的二进制软件。其主要功能有：生成用于计算不同任务的 INCAR 文件；查找结构的对称性；生成用于计算的倒空间 K 点网格；处理材料的能带数据；处理电荷密度、静电势，绘制空间波函数；热力学量矫正；处理态密度 DOS 和投影态密度 PDOS；计算材料的吸收光谱和折射率等光学性质等。本研究主要是用 VASPKIT 进行计算任务的前后处理。

2.5 本章小结

本章针对本文中涉及的理论基础和计算方法进行了简单的介绍，主要包括第一性原理，DFT 等相关内容，色散力修正方法，赝势和研究中用到的计算软件和工具等。本研究中使用的方法是不采用任何经验参数的第一性原理计算方法，是根据物质最基本的物理性质展开的计算，进而对二维氢气水合物体系的热力学和动力学稳定性能做出评价。此外，本章还介绍了针对矫正色散力的一系列被广泛应用的方法，包括 vdW-DF、DFT-D 和 DCACP 等，通过对文献的调研和对大量的试算结果比较，我们最终选用了由 Grimme 等人发展提出的 DFT-D2 方法。同时，我们还介绍了本研究中使用频率较高的三种软件或程序：Materials Studio、VASP、VASPKIT。本章中涉及的内容为后续论文中进行的理论计算级结果分析提供了适当的理论指导。

第三章 二维氢气水合物基础水笼结构的稳定性研究

关于二维氢气水合物的动力学研究表明，水合物生成过程中会出现不定型结构，这些不同类型的结构即是本章研究的主体。不同种类的二维水合物基本结构（水笼子）的内容积是有差异的，因此储氢能力是不同的，稳定性也不同。基于此，首先我们建立了合适的水笼子结构，随后将指定数量的氢气分子置于水笼子内，筛选出储氢能力最佳的组合结构并从结合能的角度分析它们的稳定性，完成完整且稳定结构的筛选后，我们将这些结构放置到由石墨烯板组成的受限空间内，进一步考察水笼子结构的完整性并且讨论受限空间层高度对结构稳定性能的影响，由此得到最佳层间距，为下一部分工作做准备。

3.1 模型和方法

基于赵文辉等人对二维水合物的研究，不定型结构中包含了四边形笼、五边形笼、六边形笼、七边形笼和八边形笼，参照这些结构，我们使用 Materials Studio 软件完成了模型的建立，过程如图 3-1 (A) 所示（以六边形笼为例），遵循必须形成氢键的原则，我们设置水-水二元结构的间距在 3 Å 左右（足以形成氢键的分子间距），在完成指定形状的水环模型建立后，我们将两个水环“合”在一起，如图 3-1 (B) 所示，确保水环之间也有氢键的行成，随后放置不同数量的氢气分子到水笼子中，完成基本模型的搭建，如图 3-1 (C)，放置不同数量氢气分子的目的是考察二维基础水笼子结构的储氢能力，随后开始进行结构优化。

为表达方便，我们将上述提到的结构进行了符号定义： $X^a Y^b \cdot m\text{H}_2$ ，其中， X 和 Y 分别表示水平方向和垂直方向的水环形状， a 和 b 表示相应水环的数量， m 表示水笼子中氢气分子的数量。

本章使用了维也纳大学开发的软件包——VASP 进行了第一性原理计算，PAW 势和 GGA-PBE 交换关联泛函被用来描述离子-电子相互作用关系，同时还使用了 Grimme 等人开发的 DFT-D2 方法以解决由于长程作用力而引起的分子间色散相互作用带来的影响，截断能设置为 400 eV，布里渊区由 Monkhorst-Pack K 点网格以均匀间距采样，具体标准设置为 $2\pi \times 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ，在进行结构优化的过程中，所有的结构优化均采用共轭梯度 (CG)

方法^[80]，我们将力的收敛标准设置为 0.01 eV/\AA ，能量的收敛标准设置为 $1\text{E-}06 \text{ eV}$ 。

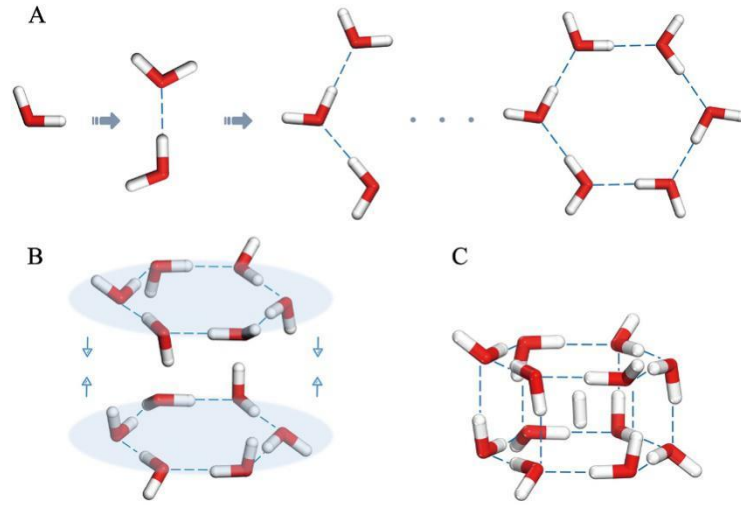


图 3-1 二维水合物基础结构模型建立示意图（以 $6^2 4^6 \cdot \text{H}_2$ 为例）。（A）六边形水环构建示意图；（B）水笼建模示意图；（C）完整的 $6^2 4^6 \cdot \text{H}_2$ 结构；红色表示氧原子，白色表示氢原子，蓝色虚线表示氢键

Fig3-1 Schematic diagram of the two-dimensional hydrate basic structure model. (A) Schematic diagram of hexagonal water ring construction. (B) Schematic diagram of water cage structure. (C) Complete $6^2 4^6 \cdot \text{H}_2$ structure. Red indicates oxygen atoms, white indicates hydrogen atoms, and blue dotted lines indicate hydrogen bonds

在完成结构优化计算之后，我们分析比较了所有结构的稳定性能（ E_{stab} 和 E_{int} ），其中，自由空间中结构的稳定性由公式（3-1）表示，受限空间内结构的稳定性有公式（3-2）描述：

$$E_{stab} = \frac{(m \cdot E_{hydrogen} + n \cdot E_{water}) - E_{hydrate}}{m \cdot n} \quad (3-1)$$

$$E_{stab} = \frac{(m \cdot E_{hydrogen} + n \cdot E_{water} + E_{graphene}) - E_{total}}{m \cdot n} \quad (3-2)$$

其中， m 和 n 分别表示体系中氢分子和水分子的数量， $E_{hydrogen}$ 和 E_{water} 分别表示单个氢分子和单个水分子的能量， $E_{hydrate}$ 表示二维水合物结构的能量， $E_{graphene}$ 表示双层石墨烯的总能量， E_{total} 表示二维水合物置于受限空间体系中的总能量。

结构之间的相互作用能由公式（3-3）表示：

$$E_{int} = (E_{hydrogen} + E_{residue}) - E_{hydrate} \quad (3-3)$$

其中， $E_{hydrogen}$ 表示完成结构优化的体系中所有氢气分子的能量， $E_{residue}$ 表示结构优

化后水笼子的能量， $E_{hydrate}$ 表示结构优化后的体系能量。

3.2 自由空间内的基础结构

3.2.1 结构优化及氢气填充率分析

二维水合物的基础笼子结构参考相关文献完成建模，几何优化后的模型结构如图 3-2 所示，图示中的第一、二行为空水笼子结构，由俯视图可以清楚地分辨出笼子的类型，从左到右依次是四元水笼 (4^6)、五元水笼 (5^24^5)、六元水笼 (6^24^6)、七元水笼 (7^24^7)、八元水笼 (8^24^8)，第三至六行的结构为填充了不同数量氢气的笼子构型，可以看出不同类型的笼子可以填充氢气的数量是不同的，最小的笼子—— 4^6 只能填充一个氢气分子，最大的笼子—— 8^24^8 在几何结构保持完整的条件下最多可以填充 4 个氢气分子。

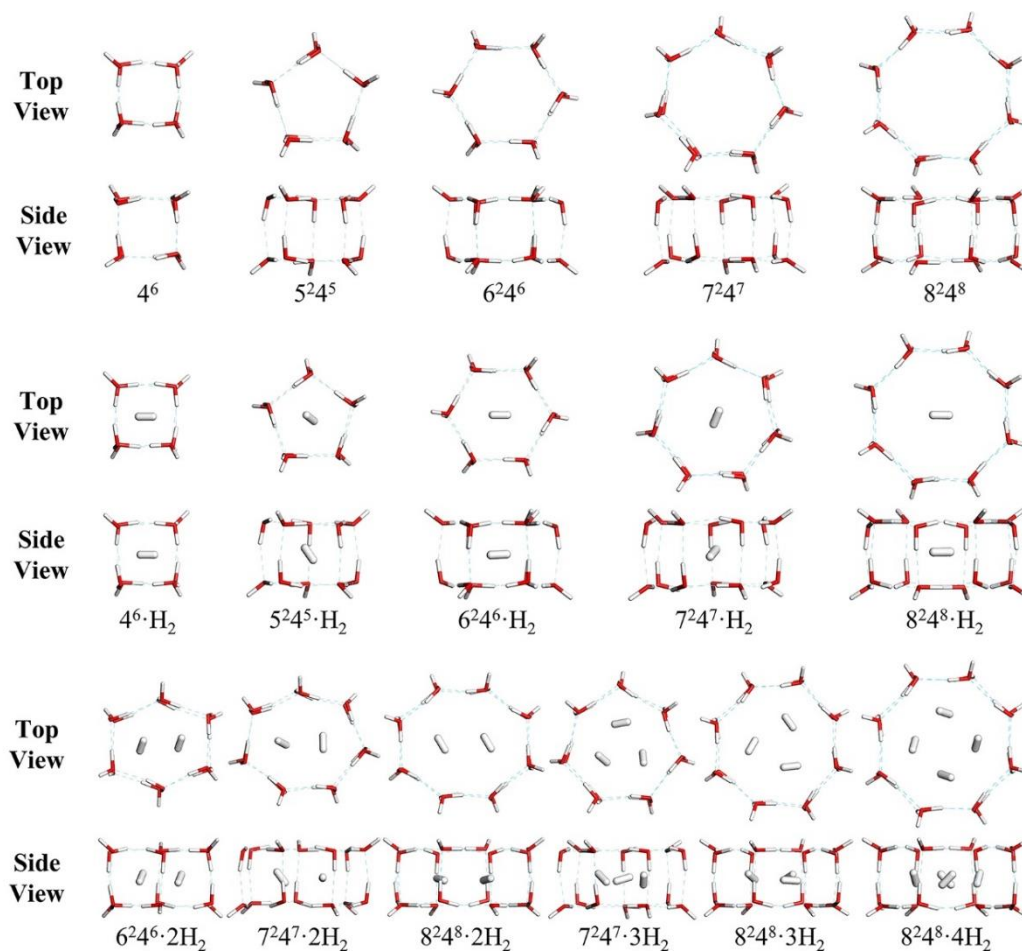


图 3-2 二维基础水笼子结构和由氢分子填充的笼形水合物。水和氢分子均以棒状模型显示，其中 O 原子和 H 原子分别以红色和白色表示

Fig3-2 Basic water cages structures and clathrate hydrate filled by hydrogen molecules. The water and hydrogen molecules are shown in stick model, where O atom and H atom are shown by red color and white color respectively

表 3-1 总结了图 3-2 中所示的所有基础笼子结构在完成几何优化之后的结构基本参数, 由于不同水笼子结构的水分子数目不同, 导致了两层水环的半径、水环的间距以及氢键的长短也略有不同, 这些基本参数可以反映出水笼子结构的基本几何性质, 同时也可以为后人在建立类似的模型时提供参考和借鉴。我们对水环半径的定义指的是单个水环内所有氧原子的外接圆的半径, 水环的间距从另一个角度出发也可以理解为水笼子的高度, 氢键的统计规则是水的氢氧键中的氢原子与其指向的水分子内的氧原子之间的距离。

表 3-1 图 3-2 中所展示的基础结构中的水分子数 (N_{water}), 总分子数 (n), 平均水环的半径 (r), 水笼子的高度 (h), 横向和纵向氢键的长度。

Table3-1 The number of water molecules(N_{water}), the number of total molecules(n), the radius of single water ring(r), the height of the cages(h), the length of vertical H-Bond and horizontal H-Bond of the cages presented in Fig3-2.

Types	N_{water}	n	$r(\text{\AA})$	$h(\text{\AA})$	H-Bond (\AA)	
					vertical	horizontal
4^6	8	8	1.901	2.768	1.809	1.705
5^24^5	10	10	2.273	2.798	1.843	1.669
6^24^6	12	12	2.660	2.774	1.807	1.664
7^24^7	14	14	3.069	2.787	1.820	1.675
8^24^8	16	16	3.479	2.768	1.793	1.685
$4^6 \cdot H_2$	8	9	2.023	3.010	2.071	1.885
$5^24^5 \cdot H_2$	10	11	2.317	2.830	1.873	1.731
$6^24^6 \cdot H_2$	12	13	2.674	2.777	1.812	1.680
$7^24^7 \cdot H_2$	14	15	3.042	2.780	1.803	1.672
$8^24^8 \cdot H_2$	16	17	3.470	2.769	1.794	1.678
$6^24^6 \cdot 2H_2$	12	14	2.799	2.847	1.876	1.840
$7^24^7 \cdot 2H_2$	14	16	3.111	2.808	1.838	1.734
$8^24^8 \cdot 2H_2$	16	18	3.469	2.775	1.800	1.694

表 3-1 (续)

$7^2 4^7 \cdot 3H_2$	14	17	3.221	2.879	1.916	1.830
$8^2 4^8 \cdot 3H_2$	16	19	3.540	2.790	1.815	1.740
$8^2 4^8 \cdot 4H_2$	16	20	3.659	2.805	1.830	1.822

空笼子是最基本的结构。在几何优化过程中这一类结构的计算耗时是最少的，原因有两个：一是相对于加氢笼子来说分子数量少，所以水分子间的氢键作用是最主要的作用力；二是氢气分子的添加会导致空笼子原有的内部空间发生挤压重排，氢分子与周围水分子的相互作用成了另一个主要作用力，这一作用力直接影响的几何优化的平衡时间。水环的外接圆半径随着结构序号的增加从 1.901 Å 增加到 3.479 Å，水环间距（笼子高度）始终维持在 2.78 Å 左右，平均垂直方向的氢键长度比水平方向的氢键长度大 0.13 Å 左右，通过以上分析不难发现，二维水笼子的基本性质的变化规律是符合预期的，即由更多的水分子围成的水笼子内部空间更大，是否更大的空间表示能够填充更多的氢气需要进一步比较，同时横向和纵向氢键长度的比较说明了两个现象：一是分布在垂直方向水分子的间距大于分布在水平方向分子的间距；二是竖直方向的氢键成键角大于水平方向的角度，如图 3-3 所示（ $\angle V$ 大于 $\angle H$ ）。

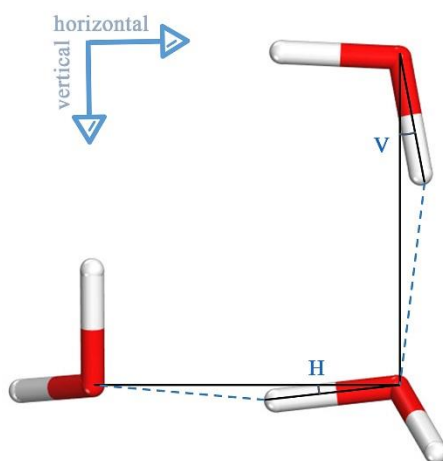


图 3-3 水笼子竖直方向和水平方向氢键成键角示意图，图中红色表示氧原子，白色表示氢原子，蓝色虚线表示氢键

Fig3-3 Water cage vertical and horizontal hydrogen bonding angle diagram

单(氢气)占据的二维水笼子包括了预设计的全部笼子类型， $4^6 \cdot H_2$ 、 $5^2 4^5 \cdot H_2$ 、 $6^2 4^6 \cdot H_2$ 、 $7^2 4^7 \cdot H_2$ 、 $8^2 4^8 \cdot H_2$ 在完成几何优化之后均可以保持结构的完整性，水环外接圆的半径按照结构的次序从 2.023 Å 增加到了 3.470 Å，增值约为 1.45 Å，相比于空笼子的增长值降低

了约 0.13 Å。这一现象说明氢气的添加对较大的笼子（如 $7^24^7 \cdot \text{H}_2$ 、 $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ ）空间结构变化影响不大，而对较小的笼子（如 $4^6 \cdot \text{H}_2$ 、 $5^24^5 \cdot \text{H}_2$ ）结构变化影响较大，这一点很好理解，因为小笼子的内部空间较小，可供氢气活动的范围就小，所以氢气的添加势必会对小笼子的结构产生较大的影响。从水环间距的值也可以看出，小笼子的间距远大于大笼子的间距，原本空笼子状态下平滑的趋势转变成了单占据状态下的递减趋势。同样地，水平分布和竖直分布的氢键变化规律也可以证明这一结论。一个有趣的现象：偶数笼子（ $4^6 \cdot \text{H}_2$ 、 $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ 、 $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ ）中的氢气分子取向趋于水平，奇数笼子（ $5^24^5 \cdot \text{H}_2$ 、 $7^24^7 \cdot \text{H}_2$ ）中的氢气分子取向趋向于对角，即指向笼子中的某一个水分子。这一现象说明笼子内可供氢气占据的有效空间也是有形状的，因为氢气最终的排布状态正是体系能量最小时的状态。

双（氢气）占据水合物笼子的情况发生了改变。 4^6 和 5^24^5 笼子不具备包裹两个氢气分子的能力，在几何优化时，这两种笼子的结构被破坏，不再构成氢气水笼子。由于两个氢气分子的排布是一维对称的，所以水笼子的结构势必会发生变化，如图 3-2 中 $6^24^6 \cdot 2\text{H}_2$ 、 $7^24^7 \cdot 2\text{H}_2$ 、 $8^24^8 \cdot 2\text{H}_2$ 的结构，这三种结构在水平方向均被不同程度的“拉长”，由表 3-1 中列出的外接圆半径也可以看出相较于少氢气占据情况的增长，垂直方向上的水环间距增长规律与单占据的情况相同，相对较小笼子（ $6^24^6 \cdot 2\text{H}_2$ ）的增长幅度大于大笼子（ $8^24^8 \cdot 2\text{H}_2$ ）的增长幅度。

三（氢气）占据的水笼子类型只有 $7^24^7 \cdot 3\text{H}_2$ 和 $8^24^8 \cdot 3\text{H}_2$ 两种，这种情况中的二者外接圆半径均变大， $7^24^7 \cdot 3\text{H}_2$ 的增幅较大， $7^24^7 \cdot 3\text{H}_2$ 的笼子高度大于 $8^24^8 \cdot 3\text{H}_2$ 的笼子高度，这一规律与前几种情况是相同的，结合前几种完整性得以保持的结构，说明笼子可提供的空间（ V_{cage} ）和氢气占据时所需要的空间（ V_{hydrogen} ）相匹配时笼子才不至于被破坏，也就是说， V_{hydrogen} 必须要小于最大的 V_{cage} ，才能保持结构的完整性。

基于上一段提到的规律，很容易解释为什么四（氢气）占据时只有 $8^24^8 \cdot 4\text{H}_2$ 一种结构是完整的，也说明 $8^24^8 \cdot V_{\text{cage}}$ 是所有结构中最大的。通过观察图 3-2 中三占据和四占据这两种情况，我们发现氢分子的有趣排布现象：氢分子会斜立旋转排布（初始形态是水平排布），如图 3-4 所示（以 $8^24^8 \cdot 4\text{H}_2$ 结构为例），这样的排布情况结合表 3-1 中增长的笼子外接圆半径说明在结构优化过程中，不仅水笼子会在扩张极限内发生“膨胀”，同时氢气分子也会按照最“省”空间的形态进行排布。

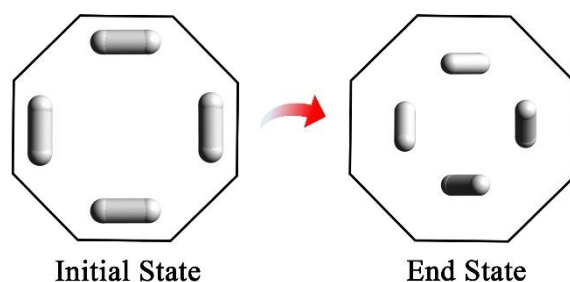


图 3-4 $8^2 4^8 \cdot 4H_2$ 结构中氢分子排布的始态和终态。氢分子由白色棒状模型表示， $8^2 4^8$ 结构有黑色八边形实线表示

Fig3-4 The initial and end states of hydrogen molecule arrangement in the $8^2 4^8 \cdot 4H_2$ structure. The hydrogen molecule is represented by a white bond model, and the $8^2 4^8$ structure is represented by a solid black octagon

3.2.2 结构的稳定性

评价二维氢气水合物结构的稳定性对于二维水合物能否用于氢气的储存至关重要。由图 3-5 知，单占据时， $6^2 4^6 \cdot H_2$ 、 $7^2 4^7 \cdot H_2$ 、 $8^2 4^8 \cdot H_2$ 稳定能 (E_{stab}) 比较接近，表明这三种结构稳定性相似，抗外力的能力相当， $4^6 \cdot H_2$ 和 $5^2 4^5 \cdot H_2$ 的 E_{stab} 值比较低，说明在同等外力作用下，笼子损坏的先后顺序依次为 $4^6 \cdot H_2$ 、 $5^2 4^5 \cdot H_2$ 和 $6^2 4^6 \cdot H_2$ 、 $7^2 4^7 \cdot H_2$ 、 $8^2 4^8 \cdot H_2$ ；双占据时，从图 3-5 中的红色实线可以看出， $6^2 4^6 \cdot 2H_2$ 、 $7^2 4^7 \cdot 2H_2$ 、 $8^2 4^8 \cdot 2H_2$ 的 E_{stab} 值降至 0.22 eV 左右，其中最稳定结构是 $8^2 4^8 \cdot 2H_2$ ，从上一节的分析也可以证明， $8^2 4^8 \cdot 2H_2$ V_{cage} 是三种结构最大的；三占据和四占据时，最稳定的结构依然是 $8^2 4^8 \cdot 3H_2$ 和 $8^2 4^8 \cdot 4H_2$ 。

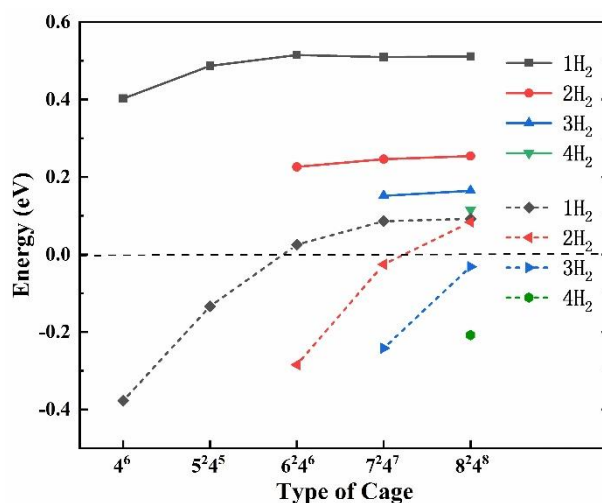


图 3-5 不同数量氢气分子的二维水合物笼子的 E_{stab} 和 E_{int} 。实线表示 E_{stab} ，虚线表示 E_{int}
 Fig3-5 E_{stab} and E_{int} of cages trapping hydrogen with different numbers, where solid line indicates E_{stab} and dotted line indicates E_{int}

计算结果表明, 6^24^6 是没有氢分子填充情况下最稳定的结构, 其稳定能 E_{stab} 计算结果为 0.512 eV , 并不是 8^24^8 结构 ($E_{stab} = 0.493 \text{ eV}$)。从另一个角度来看, 该结果还可能有另外一个解释: 这可能也从稳定能的角度说明生物圈中大多数冰晶的类型为何是 I_h 型^[81] (I_h 型是普通冰的六边形晶体形式), 而不是其他种类。

体系的 Cage - H_2 相互作用能反映了水笼子和氢气分子相互作用关系的性质以及作用的方向。从图 3-5 的虚线部分可以看出, 只有 $6^24^6 \cdot H_2$ 、 $7^24^7 \cdot H_2$ 、 $8^24^8 \cdot H_2$ 和 $8^24^8 \cdot 2H_2$ 四种结构的 E_{int} 值为正值, 即这四种结构的水笼子和氢气处于相互吸引的状态, 此时 $V_{hydrogen}$ 要小于 V_{cage} , 即氢气的活动空间小于笼子的可供空间, 这四种结构中相互作用能最大的结构是 $8^24^8 \cdot H_2$ 、 $7^24^7 \cdot H_2$ 和 $8^24^8 \cdot 2H_2$ 。其余结构的 E_{int} 值均为负值, 它们的 $V_{hydrogen}$ 要大于 V_{cage} , 这种不匹配效应虽然不至于导致结构被破坏, 但也可以明确表明水笼子和氢气分子之间的作用是相互排斥的, 从图中也可以看出 $4^6 \cdot H_2$ 的排斥作用最强, 这也表明 4^6 笼子最不适合储存氢气。 $7^24^7 \cdot 2H_2$ 和 $8^24^8 \cdot 3H_2$ 的 E_{int} 值比较接近 0 eV , 表明 7^24^7 和 8^24^8 的 V_{cage} 较大。

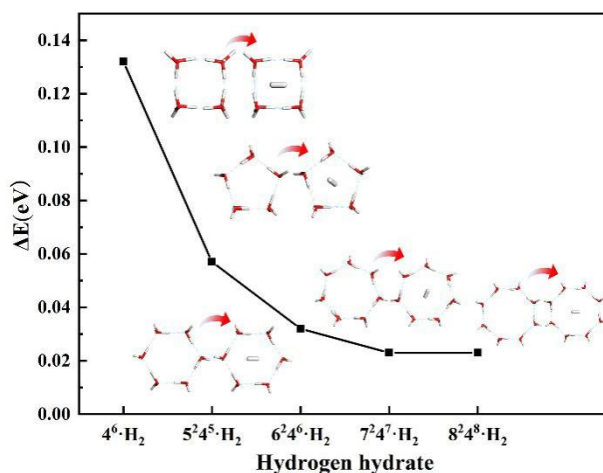


图 3-6 不同水笼子添加氢气分子的难度比较 (包裹单个氢分子的水笼子的稳定能与没有氢分子的水笼子的稳定能之差值)

Fig3-6 The difficulty (difference value between the stabilization energy of cages with one hydrogen molecule and none) of adding a hydrogen molecule

结构的储氢能力一方面可以由稳定性反映, 虽然稳定性和储氢能力的关系并不一定是正相关, 但是相对来说稳定性强的结构绝对比弱的结构储氢能力强。图 3-6 比较了 4^6 、 5^24^5 、 6^24^6 、 7^24^7 、 8^24^8 五种结构添加一个氢分子的难易程度, 具体为包裹单个氢分子的水笼子的稳定能与没有氢分子的水笼子的稳定能之差值, 这一方面可以反映笼子的储氢

能力，另一方面也对上一节提出的推论作一个证明。如图所示呈现了一个单调下降的趋势， 4^6 和 5^24^5 的加氢难度是最大的，结合 $4^6 \cdot \text{H}_2$ 和 $5^24^5 \cdot \text{H}_2$ 的 E_{int} 也可以说明这两种结构不适合氢气的储存，基于此，在下一章设计二维氢气水合物晶体结构的时候不再考虑 4^6 和 5^24^5 这两种结构储氢。 6^24^6 、 7^24^7 、 8^24^8 这三种结构的加氢难易程度向相当，相较于 8^24^8 是最容易添加氢原子的，结合上节提到的 $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ 、 $7^24^7 \cdot \text{H}_2$ 和 $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ 三种结构的 E_{stab} 和 E_{int} 值，我们认为这三种结构是较适合储氢的。基于此，在下一章设计二维氢气水合物晶体结构的时候主要考虑了这三种结构： $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ 、 $7^24^7 \cdot \text{H}_2$ 和 $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ 。

3.3 基础结构在受限空间内的稳定性分析

3.3.1 结构优化

二维氢气水合物的最终应用应该是在适当的夹缝中，夹缝应该由疏水性材料来制备，这样的材料不会影响水合物在界面处的结构形变，赵文辉等人^[49]的动力学模拟研究中使用了虚拟疏水板进行二维水合物的生成模拟，本研究中同样遵循了板结构输水的原则，使用了石墨烯作为这种狭缝材料。相关研究表明^[42,50,82]，在两块板之间形成双层无定形冰或气体水合物对板的距离敏感，但对板的疏水性不敏感，基于此，我们合理设计板的尺寸以适应水合物晶体，板间距设置在 8.0 \AA 至 11.0 \AA 。将图 3-2 中所示的所有加氢水合物结构置于石墨烯夹层中，结构如图 3-7，在进行结构优化的过程中，设置了适当的周期性结构，而且石墨烯板是固定的，起到支撑和限制水合物结构在限域空间内运动的作用。我们发现，保持这些笼子结构位于两片石墨烯板之间且间距小于 8.0 \AA 时，很难保持结构的完整性。

由调研得知，不同的石墨烯层间距对水合物结构的稳定性影响是不尽相同的，水合物的最适间距可通过设置一系列层间高度优化结构，进而考察结构稳定性，由此判断出最稳定的状态从而得到最佳的层间距。

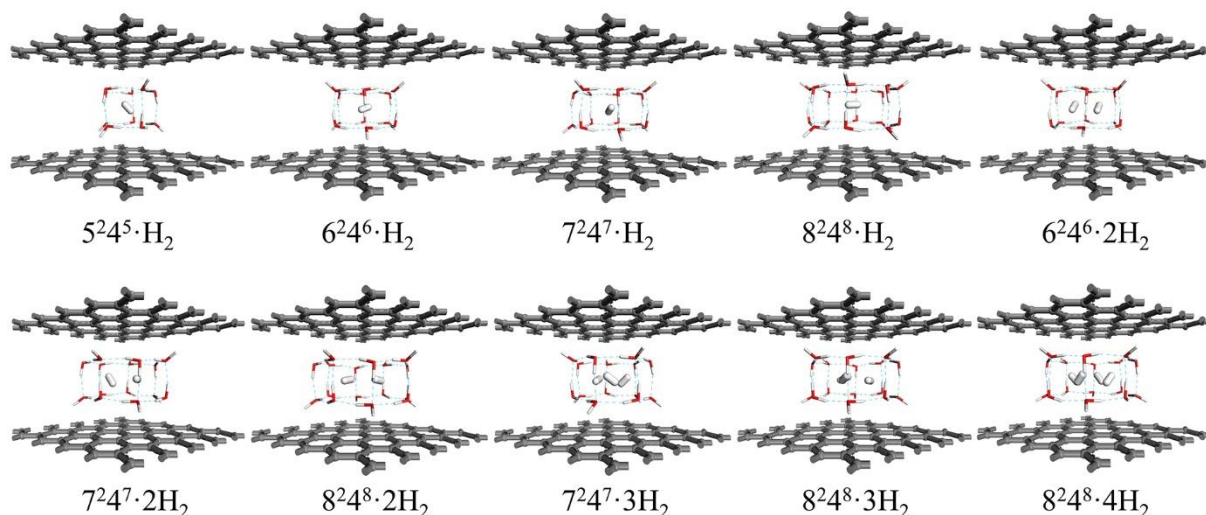


图 3-7 二维氢气水合物基本结构被限制在两个石墨烯板之间。水分子和氢气分子的显示方式为棒状模型，碳原子的显示方式为球棒模型

Fig3-7 Basic structures of two-dimensional hydrogen hydrates confined between two graphene sheets. The water and hydrogen molecules are shown in stick model and the C atoms are shown in ball and stick model

3.3.2 层间距对稳定性的影响

得到石墨烯板间距对二维氢气水合物稳定性的影响对本项工作至关重要，日后关于二维氢气水合物的研究无论是理论方面还是实验方面都需要合理地控制狭缝的间距，本小节主要讨论探究了最佳层间距。在设计加板模型时，考虑了体系周期性对结构的影响，为了消除该影响，我们设置了 5 Å 以上的真空间距。几何优化时，我们固定了两个石墨烯板，让氢气水合物结构可以在层间自由活动，二维氢气水合物基础结构使用了 3.2.1 小节中优化完成的结构，由于不同间距的石墨烯板对水合物结构的形态有影响，所以我们将板间距作为自变量，将体系的稳定能 E_{stab} 作为应变变量，作出它们之间的关系图，找到最佳的板间距。

图 3-8 反映了石墨烯层间距对水合物结构稳定能的影响，由于 $4^6 \cdot H_2$ 属于极不稳定结构，且不具备储存氢气的的能力，所以在这一小节的研究中没有考虑。单占据的水笼子与层间距关系如图 3-7(A) 所示，遵循这样的次序： $6^2 4^6 \cdot H_2 > 8^2 4^8 \cdot H_2 \geq 7^2 4^7 \cdot H_2 > 5^2 4^5 \cdot H_2$ ，这与在自由空间内的变化规律是一致的，随着层间距的变化 $6^2 4^6 \cdot H_2$ 始终是最稳定的结构， $5^2 4^5 \cdot H_2$ 是最不稳定的结构，结合 3.2.2 也可以证明 $5^2 4^5$ 这种结构并不适合储存氢气，相同的是，这四种结构最稳定的状态对应的层间距均为 9.0 Å。

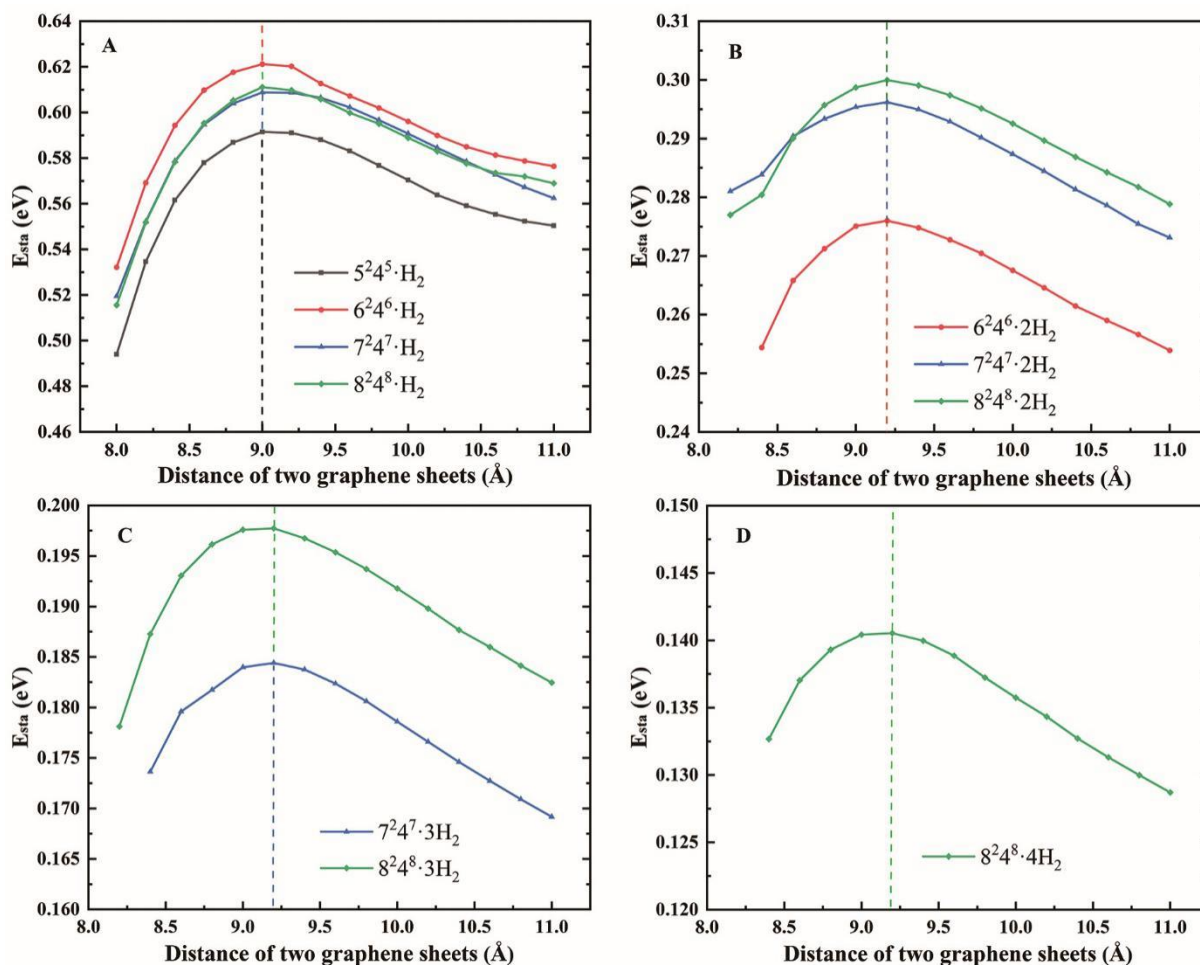


图 3-8 不同二维水合物基础笼子结构稳定能与石墨烯层间距的函数关系

Fig3-8 The stabilization energy per molecule of two-dimensional hydrogen hydrates, filled with different number of hydrogen molecules, as a function of the distance of two graphene sheets

图 3-8 (B-D) 为多占据的情况，其中 $8^2 4^8 \cdot 2H_2$ 、 $8^2 4^8 \cdot 3H_2$ 和 $8^2 4^8 \cdot 4H_2$ 为各个类别的最稳定结构，原因之一是 $8^2 4^8$ 的可供氢气活动空间是最大的，所有多占据情况最稳定状态对应的层间距均为 9.2 \AA 。双占据时最不稳定的结构是 $6^2 4^6 \cdot 2H_2$ ，其稳定能为 0.473 eV ，比单占据的情况降低了 17.57% ，表明 $6^2 4^6$ 笼子不适合储存两个氢气。随着氢气数量的增加，所有类型结构的稳定性都在降低，这一规律是可以被理解的。

3.4 本章小结

本章主要讨论了二维氢气水合物基础结构在自由空间内和在受限空间内的稳定性，对二维氢气水合物基础结构基本性质及稳定性的研究是本项工作中最基础最重要的部分，综上所述，得到的主要结论如下：

(1) 有限种类的结构能在优化完成后保持结构的完整性, 并非设计种类的全部。单占据的所有结构均可以保持完整性, 双占据时只有 $6^24^6 \cdot 2\text{H}_2$ 、 $7^24^7 \cdot 2\text{H}_2$ 和 $8^24^8 \cdot 2\text{H}_2$ 三种结构可以保持完整, 三占据时 $7^24^7 \cdot 3\text{H}_2$ 和 $8^24^8 \cdot 3\text{H}_2$ 能保持完整, 四占据时只有 $8^24^8 \cdot 4\text{H}_2$ 能保持完整。

(2) 所有结构中, 单占据的结构稳定性是最好的, 其中 $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ 最稳定, $7^24^7 \cdot \text{H}_2$ 和 $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ 次之。 $4^6 \cdot \text{H}_2$ 和 $5^24^5 \cdot \text{H}_2$ 的加氢难度最大, 笼子和氢气相互排斥能最大, 也是最不适合储存氢气的结构。

(3) 将结构优化完成的二维氢气水合物基础结构放置于疏水石墨烯板间时, 结构的稳定性受石墨烯层间距的影响。单占据时最佳层间距为 9.0 \AA , 双占据、三占据和四占据时最佳层间距均为 9.2 \AA 。

第四章 二维氢气水合物晶体结构的预测与稳定性研究

自然界中的水合物都是结晶存在的，在应用水合物储能（储气）时也是如此，多种晶体在人们的研究中被发现，如 sI 型、sII 型、sH 型等。目前针对二维水合物晶体结构的预测和发现还鲜有研究，二维水合物晶体结构的种类尚不清楚，基于此，本章参考前人关于二维冰、二维甲烷水合物的研究对二维氢气水合物进行了设计，共设计了四种晶体结构。应用中二维氢气水合物具体是以怎样的结构存在还不得而知，所以目前只能做出预测，并且对设计的晶体结构的稳定性做出评价，此外，我们还计算了晶体结构的弹性常数且比较了二维氢气水合物与 sII 型氢气水合物的稳定性。稳定性方面，我们考察了温度对结构稳定性的影响，设置了一系列温度，考察记录在预定时间内晶体结构的变化；弹性常数分析方面，我们对四种晶体的晶胞进行了计算，判断晶体在不同方向和不同类型的外力作用下发生的应变以及产生的应力，分析四种晶体的抗外力强度；储氢能力方面，我们首先对 sII 型氢气水合物的储氢能力进行分析，并比较了二维氢气水合物晶体和 sII 型氢气水合物的稳定性。

4.1 模型与方法

针对上一章模拟结果得到的最稳定二维氢气基础水笼子结构，我们进行了一系列分析，得到最不适宜进行储氢的结构为 4^6 和 5^24^5 两种，其余三种结构均有储氢的潜力，在此基础上，我们展开了对二维氢气水合物晶体结构的设计，参与设计的结构如图 4-1 所示。除此之外，我们还参考了大量有关二维冰结构和二维甲烷或其他水合物的晶体结构的文献，旨在设计出合理可存在的晶体结构。

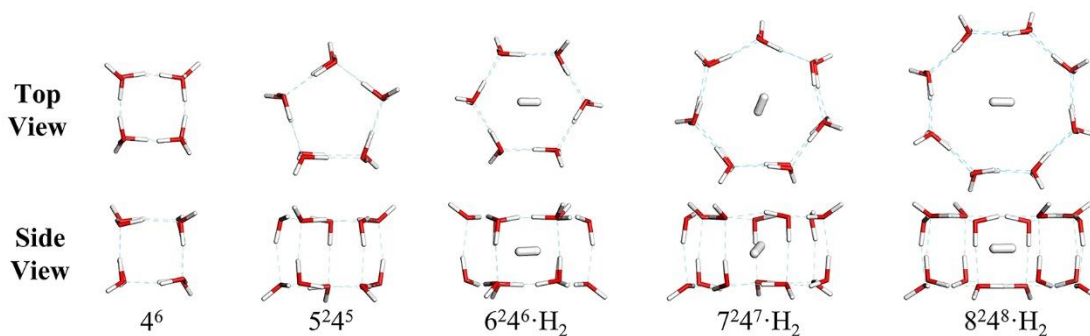


图 4-1 适用于二维氢气水合物晶体设计的五种基础笼子结构

Fig4-1 Five basic cage structures suitable for two-dimensional hydrogen hydrate crystal design

本章使用的主要计算程序为维也纳大学开发的软件包——VASP，具体设置如下：我们使用了 PAW 势和 GGA-PBE 交换关联泛函被用来描述离子-电子作用关系，同时还使用了 Grimme 等人开发的 DFT-D2 方法以解决由于长程作用力而引起的分子间色散相互作用带来的影响，截断能设置为 400 eV，随后采用共轭梯度（CG）方法进行数值优化，我们将受力收敛标准设置为 0.01 eV/Å，能量收敛标准设置为 1E-06 eV。在对已经设计的晶体结构进行晶格常数优化时，我们设置布里渊区由 Monkhorst-Pack K 点网格以均匀间距采样，具体标准设置为 $2\pi \times 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ，提高了计算进度。在考察温度对晶体结构稳定性影响的时候，我们使用了从头算分子动力学方法，计算中在不损失精度的情况下为了提升计算速度，我们在布里渊区内只选用了 Gamma 点，同时设置了 153 K、213 K 和 273 K 三个温度值，选用 NVT 系综^[83]，在自由空间内的模拟时间设置为 3 ps，在受限空间内的模拟时间设置为 6 ps，这种情况下还考察了动态温度对稳定性的影响，时间步长均为 1 fs。

在计算二维氢气水合物晶体稳定性的同时，我们也分析了 sII 型水合物的在储氢时表现出的能力和结构的稳定性，以上结构的稳定性用平均在每个水分子上的结合能 E_{coh} 来表示：

$$E_{coh} = \frac{(m \cdot E_{hydrogen} + n \cdot E_{water} + E_{graphene}) - E_{total}}{n} \quad (4-1)$$

式中， $E_{hydrogen}$ 表示单个氢气的单点能， E_{water} 表示水的单点能， $E_{graphene}$ 表示体系中石墨烯板的能量，若体系中没有石墨烯板，则此项可省， E_{total} 表示体系的总能量， m 和 n 分别表示体系中氢分子和水分子的数量。

4.2 二维氢气水合物晶体结构的设计

基于图 4-1 中展示的五类二维水合物基础笼子结构，我们进行了二维氢气水合物晶体结构的设计，设计的四种结构如图 4-2 所示。参照自然界中天然存在的冰和雪的晶胞结构，我们设计了第一种二维氢气水合物晶体——二维六角氢气水合物，我们将其命名为 BLHH-I (bilayers hydrogen hydrate) 晶体（氢水比为 1:4），这种结构可以完美地将二维平面铺满，因为 6^24^6 结构的单个内角角度为 120° ，三个 6^24^6 结构拼接刚好是 360° ，其实这种结构的“骨架”刚好是 I_h 型冰晶最近邻的两层水分子在二维方向上的展开，换

而言之，BLHH-I 可以被认为是二维展开后的填充冰，类似的三维甲烷填充冰在 Cao 等人^[51]的研究中提到过。第二种结构围绕 8^24^8 展开设计，这种结构的内角为 135° ，我们发现两个 8^24^8 结构和一个 4^6 结构在二维方向上的组合刚好为 360° ，我们将这种晶体命名为 BLHH-II 结构（氢水比为 1 : 8），由于 4^6 太小不具备储氢能力，所以这种晶体的储氢笼子为 8^24^8 。第三种结构由 5^24^5 、 6^24^6 和 7^24^7 三种笼子组成，我们将其命名为 BLHH-III 晶体（氢水比为 1 : 4.75），这种晶体结构虽然不能将二维平面按照笼子的既定构型铺满，但是 BLHH-III 内的三类笼子结构均可以做出适当的调整，其中 5^24^5 不具备储氢能力，氢气分子将被包裹在 6^24^6 和 7^24^7 中。同样地，第四种结构的组成笼子 5^24^5 、 6^24^6 和 8^24^8 也需作出适当的调整，构成的晶体结构如图 4-2(D)所示，我们将其命名为 BLHH-IV（氢水比为 1 : 6.67），其中只有 6^24^6 和 8^24^8 这两种笼子结构可以储存氢气。

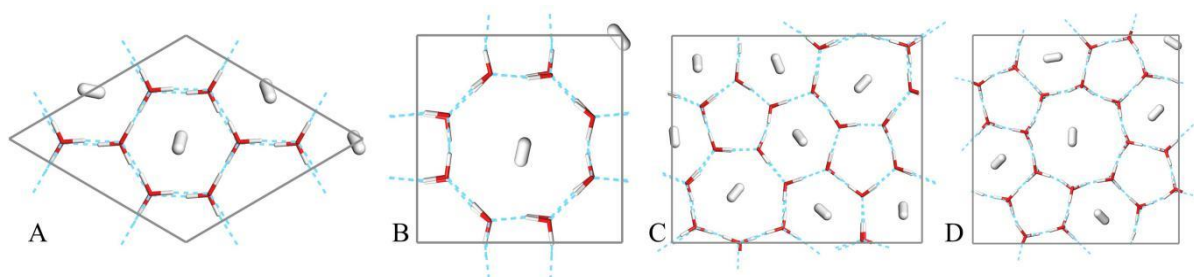


图 4-2 二维氢气水合物晶胞结构：（A）BLHH-I ($4 \cdot 6^24^6$)；（B）BLHH-II ($2 \cdot 4^6, 2 \cdot 8^24^8$)；（C）BLHH-III ($2 \cdot 5^24^5, 6 \cdot 6^24^6, 2 \cdot 7^24^7$)；（D）BLHH-IV ($4 \cdot 5^24^5, 4 \cdot 6^24^6, 2 \cdot 8^24^8$)。水分子和氢分子由棍状结构表示

Fig4-2 Structures of two-dimension hydrogen hydrate: (A) BLHH-I ($4 \cdot 6^24^6$) unit cell; (B) BLHH-II ($2 \cdot 4^6, 2 \cdot 8^24^8$) unit cell; (C) BLHH-III ($2 \cdot 5^24^5, 6 \cdot 6^24^6, 2 \cdot 7^24^7$) unit cell; (D) BLHH-IV ($4 \cdot 5^24^5, 4 \cdot 6^24^6, 2 \cdot 8^24^8$). The water and hydrogen molecules are shown in stick model

表 4-1 BLHH-I, BLHH-II, BLHH-III 和 BLHH-IV 四种结构的晶胞参数

Table4-1. The equilibrium lattice parameters of BLHH-I, BLHH-II, BLHH-III, BLHH-IV

Type	a (Å)	b (Å)	c (Å)
BLHH-I	9.44	9.44	15.00
BLHH-II	9.21	9.21	15.00
BLHH-III	15.42	12.59	15.00
BLHH-IV	14.04	14.04	15.00

在完成 BLHH-I, BLHH-II, BLHH-III 和 BLHH-IV 四种结构的设计之后，我们进一

步计算了这四种晶体的晶胞参数，为消除由于周期性产生的对计算结果的影响，我们将 Z 方向的真空层设置到了 12 Å 以上。晶胞参数列于表 4-1 中。考虑到 BLHH 四种晶体结构的具体储氢情况，我们将 2 个及以上的氢气分子置于水笼子中随后进行结构优化，模拟结果显示，多余的氢气分子会从晶体结构中溢出甚至使得晶体结构发生破坏，这表明，BLHH 中的水笼子至多只能储存一个氢分子。

4.3 二维氢气水合物晶体的稳定性

4.3.1 自由空间内的二维氢气水合物晶体

根据有关氢气水合物的文献调研结果来看^[23,24,26,84,85]，温度对水合物的稳定性有巨大的影响，本节则主要讨论了在自由空间内温度对二维氢气水合物晶体稳定性的影响，设置了三个温度值 153 K、213 K 和 273 K，动力学模拟主要分析了晶体中的水分子和氢气分子的运动轨迹和径向分布函数。

四种 BLHH 晶体中水分子和氢气分子的运动轨迹如图 4-3 所示，晶体中的水分子由于氢键作用几乎始终保持着相对位置，反观氢气分子的运动轨迹，表明氢气在晶体中的稳定性受温度的影响很明显。

BLHH-I 晶体中分子随时间在 Z 方向的位移被记录在图 4-3 (A-C) 中，极低温 (153 K) 时，结构会出现 800 fs 左右的自适应期，此时水分子的位移轨迹震荡比较剧烈，随后在 Z 方向上的位移趋于平滑，在 3 ps 的模拟时间内，氢气分子始终维持在笼子之内。213 K 时，水分子和氢气分子的震荡十分剧烈，水笼子的上下平均间距超过了 3 Å，这表明在此温度下，BLHH-I 晶体结构是不稳定的。273 K 时，可以明显看出，氢分子的运动轨迹超过了水线 (蓝色虚线)，脱离了笼子的束缚，氢分子在空间内自由运动，水分子由于最初氢分子的“逃逸”失去了笼子的形貌，整个晶体结构被完全破坏了。

BLHH-II 晶体内的储氢单元是 8^24^8 笼子，所以 BLHH-II 中氢气分子的运动空间足够大。从图 4-3 (D-F) 可以看出，从 153 K 到 273 K 水笼子的结构始终保持完整，晶体中的一个氢分子在接近水线的位置来回运动，另一个水分子则完全脱离了水笼子的束缚，即时氢气脱离了水笼子，与 BLHH-I 不同的是这种行为并没有对 BLHH-II 造成不可修复的破坏。结合图 4-3 (C) 我们可以发现 BLHH-I 对氢气的束缚能力更强，以至于在氢气分子冲破水笼子后使得笼子无法复原，变成弥散在空间内的无序水分子。由图 3-5

我们也可以证明这一点， $6^24^6 \cdot H_2$ 的稳定能是最好的，对氢气的束缚也最强。

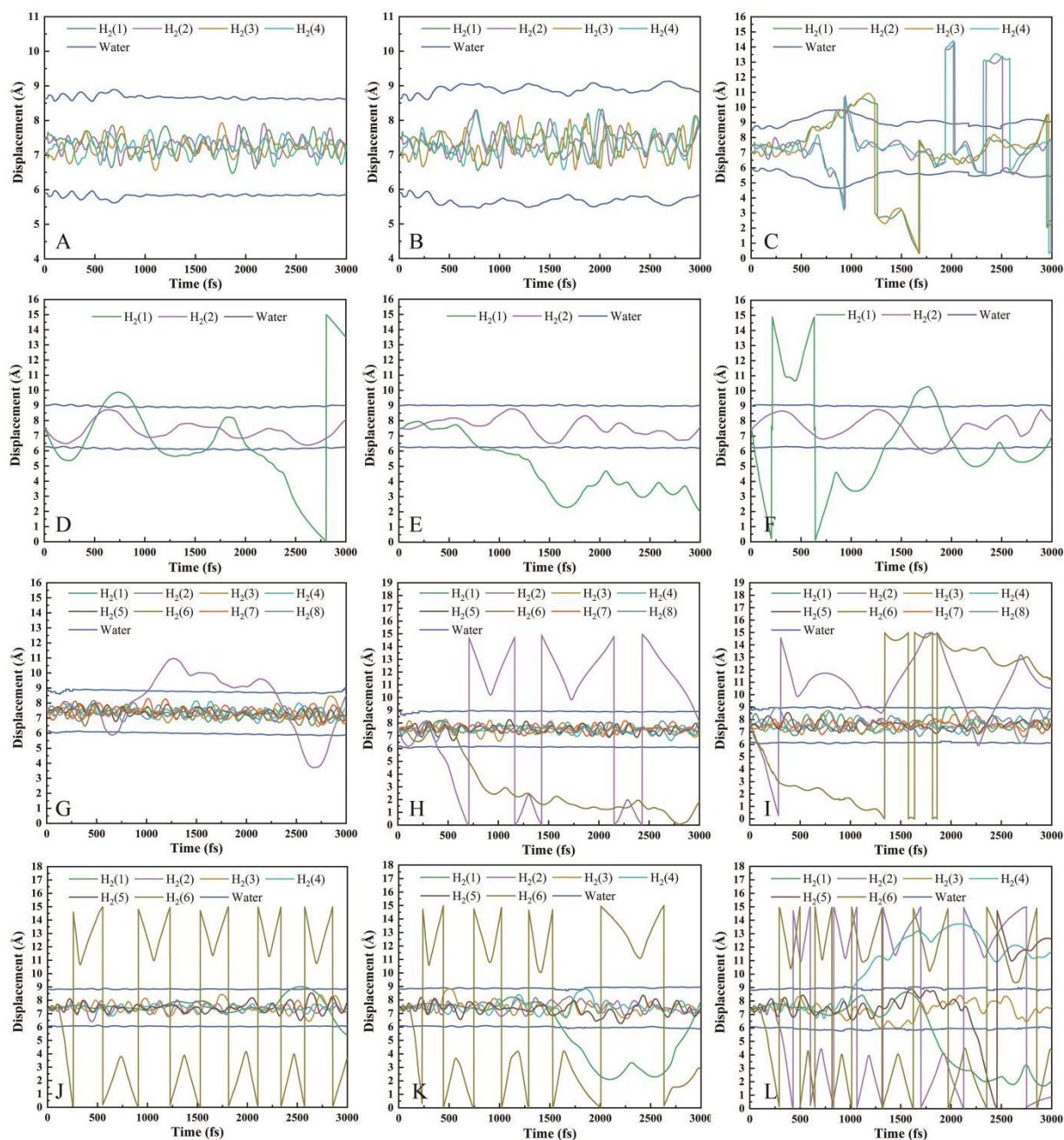


图 4-3 在自由环境中，水合物中氢分子随着时间的增加在 Z 方向上的分子位移量。(A) 153 K 的 BLHH-I; (B) 213 K 的 BLHH-I; (C) 273 K 的 BLHH-I; (D) 153 K 的 BLHH-II; (E) 213 K 的 BLHH-II; (F) 273 K 的 BLHH-II; (G) 153 K 的 BLHH-III; (H) 213 K 的 BLHH-III; (I) 273 K 的 BLHH-III; (J) 153 K 的 BLHH-IV; (K) 213 K 的 BLHH-IV; (L) 273 K 的 BLHH-IV

Fig4-3 The amount of molecular displacement of two-dimensional hydrogen hydrate in free environment in the Z direction increases with time. (A) BLHH-I at 153 K, (B) BLHH-I at 213 K, (C) BLHH-I at 273 K, (D) BLHH-II at 153 K, (E) BLHH-II at 213 K, (F) BLHH-II at 273 K, (G) BLHH-III at 153 K, (H) BLHH-III at 213 K, (I) BLHH-III at 273 K, (J) BLHH-IV at 153 K, (K) BLHH-IV at 213 K, (L) BLHH-IV at 273 K

BLHH-III 的储氢数目是最多的，由图 4-3 (G - I) 可知，153 K 时，只有一个氢气分子（紫色实线）发生了“逃逸”，这个氢气分子属于 7^24^7 水笼子，其余氢气分子均被束缚在晶体内；213 K 时，增加了一个逃逸氢分子，这两个氢分子均属于 7^24^7 笼子，由于 BLHH-III 由五六七元三种笼子组成，其中 7^24^7 笼子是最大的结构，所以很容易理解为什么大笼子里的氢气会发生逃逸；273 K 时，很明显，分子运动加剧，水分子和氢分子轨迹发生了剧烈的波动，大笼子 (7^24^7) 里的氢气分子全部发生逃逸现象，由于 BLHH-III 中的笼子并不是完美结构，所以在 7^24^7 内的氢气逃逸后， 7^24^7 的体积缩小， 6^24^6 的体积相对增大，此时仅剩的储存氢气的 6^24^6 笼子形变已经适应了氢气分子的运动，以至于 6^24^6 笼子内的氢气稳定存在且无逃逸现象发生。

相对较为规则的 BLHH-IV 晶胞中共有 6 个氢分子，BLHH-IV 的组合笼子中有最大的笼子—— 8^24^8 ，两个 8^24^8 笼子各包裹一个氢气，其余氢气分子均在 6^24^6 笼子中。如图 4-3 (J-L)，153 K 时，只有一个氢气分子发生逃逸，其余氢气均被包裹在晶体中；213 K 时，两个 8^24^8 笼子内的氢气在不同时间段脱离了笼子的束缚进入到真空区域，这一现象可以解释为 8^24^8 的 V_{cage} 较大，对氢气分子的束缚能力较弱，而且一个关键的因素是 8^24^8 笼子的“窗口”比较大，使得氢分子即使不受外力在自身的热运动情况下也可能脱离笼子的束缚；273 K 时， 8^24^8 内的两个氢气先行逃逸，随后几乎所有的氢分子逃离了晶体，由于 8^24^8 的 V_{cage} 是最大的，氢分子逃逸后，整个晶体结构很容易就发生了“塌陷”，此时其余结构 V_{cage} 的增加也加剧了氢分子的进一步逃逸。晶体虽然在氢分子逃逸时发生了结构的微变，但在短时间内便复原了，这也反映了 BLHH-IV 的自修复能力较强。

以上现象反映了一个规律，在低温时，所有晶体结构趋于稳定，四种 BLHH 晶体内所有分子的运动比较平稳，随着温度的升高，晶体的稳定性发生了不同程度的破坏，其中 BLHH-I 的抗高温能力最差，273 K 时晶体结构完全破坏，抗高温能力最强的晶体结构是 BLHH-III，其中三种不同类型的水笼子组合增加了 BLHH-III 在结构存在被破坏的可能性时的容错率。同样是三种不同类型笼子组合成的晶体结构，由于 BLHH-IV 中 8^24^8 笼子的“窗口”相对较大，很难很好地束缚氢分子。

为了更详细地讨论不同温度下晶体结构的变化，我们分析了晶体内的未逃逸氢分子与笼子中水分子的径向分布函数关系 (RDFs)，结果如图 4-4 所示。图 4-4 (A) 反映了

BLHH-I 在 153 K 和 213 K 时的 RDFs，由于 273 K 时的 BLHH-I 结构完全被破坏，所以此处不予分析，从图中可以看出 153 K 时未逃逸的氢分子和笼子的位置相关性远大于 213 K 时的情形，153 K 时 BLHH-I 的 RDFs 图中第一个峰值所在的位置是 2.945 Å，相应地，其余三种晶体 BLHH-II、BLHH-III、BLHH-IV 在 153 K 时对应的第一个峰所在的位置分别是 3.735 Å、2.945 Å 和 2.995 Å，通过比较可以很容易发现 BLHH-I、BLHH-III 和 BLHH-IV 三种结构的储氢笼子为 6^24^6 ，而 BLHH-II 的储氢笼子为 8^24^8 。随着温度的升高，第一个峰的振幅都显著降低且第一个峰的位置向右移动，表明氢键和结构强度变弱。

综上所述，可以得出：晶体结构的稳定性对温度很敏感，温度的升高会加速分子的运动并加剧了结构的不稳定性。

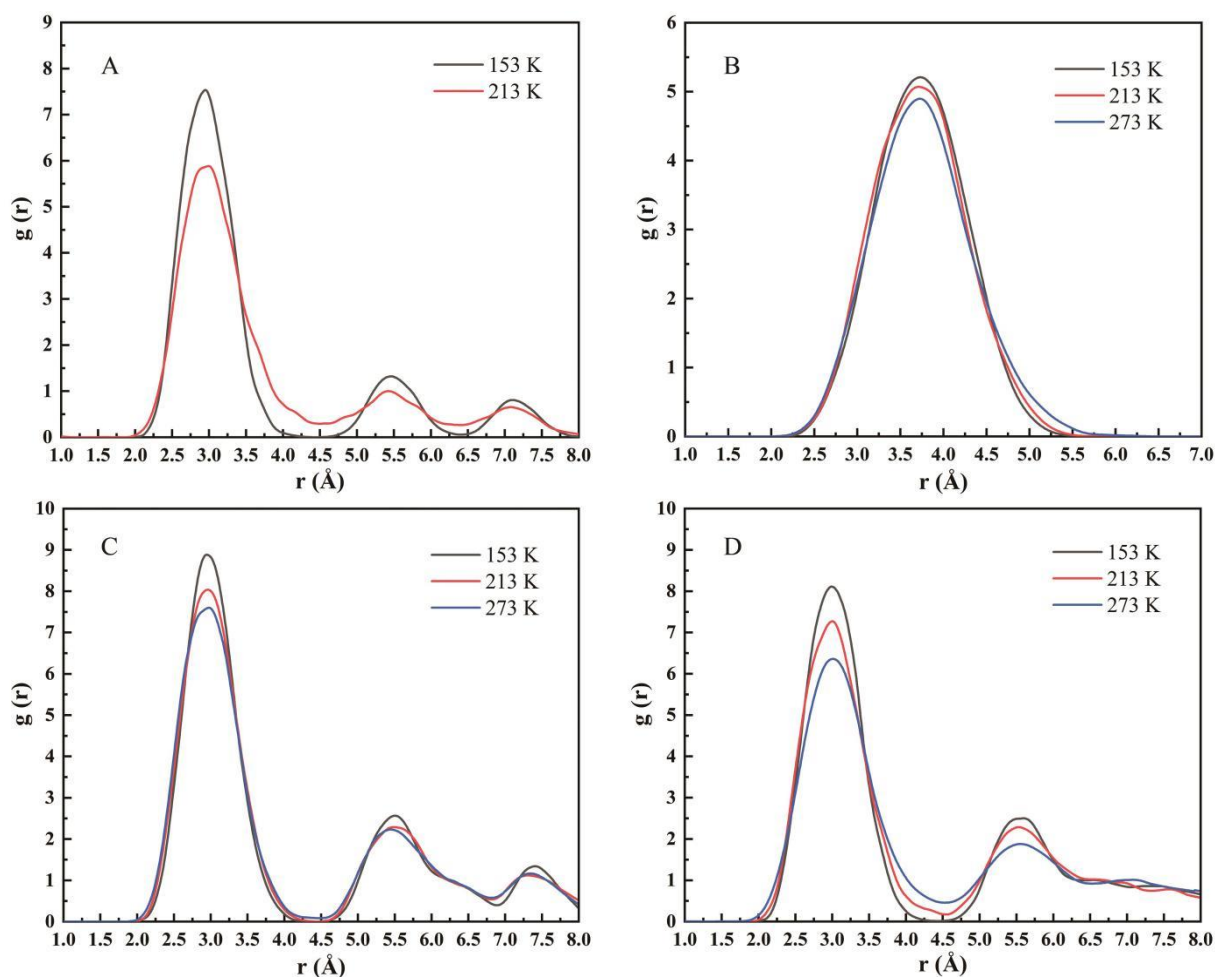


图 4-4 在自由环境中，在 153 K，213 K 和 273 K 的情况下，一直被困在笼子中的氢气分子的氢原子相对于 4 种 BLHH 结构水分子中氧原子的径向分布函数

Fig4-4 Radial distribution functions (RDFs) of a hydrogen atom of one hydrogen molecule always trapped in the cage and oxygen atoms of water molecules in the 4 types of BLHH in free environment at 153 K, 213 K and 273 K

4.3.2 受限空间内的二维氢气水合物晶体

二维氢气水合物的应用势必要在受限空间内进行，没有合适的夹缝的支撑，二维水合物不可能凭空生成，因为在体相环境中，氢气水合物的结构是三维的。根据其他研究者的工作，我们发现低维水合物的稳定性对疏水夹缝材料的层间距比较敏感，所以根据 3.3 节对层间距的研究，我们在本小节的模拟实验中采用了 3.3.2 小节中的计算结果，设置层间距为 9.0 Å。与上一小节不同的是，本小节对受限空间内二维氢气水合物晶体的模拟时间增加为 6 ps，以消除时间可能引起的误差。

图 4-5(A-C)描述了 BLHH-I 晶体的氢气分子和水分子在受限空间内的运移行为，由图中可以看出，153 K、213 K、273 K 三个温度下，BLHH-I 结构的完整性得到了很好的保持，这与图 4-3 (C) 中的情况形成了鲜明的对比。相比较而言，从低温到高温的过程中，高温条件下的分子运动明显比低温条件下的分子运动更为活跃，273 K 的两个水层形成了类似于余弦函数曲线的运动轨迹。

BLHH-II 的分子运移行为描述在图 4-5 (D - F) 中，可以看出氢分子的运动幅度甚至超过了水线，这也说明了上一小节我们提出的“窗口”效应： 8^24^8 笼子的内部空间较大，且“窗口”较大，很难对困于其中的氢气分子形成有效的束缚。由于 8^24^8 笼子结构的特殊性，温度对受限空间内 BLHH-II 稳定性的影响似乎变得不明显了。

作为四种晶体结构中单胞容纳氢分子最多的结构，受限空间内 BLHH-III 的分子运移情况看上去要复杂得多，参见图 4-5 (G-I)，153 K 时只有 7^24^7 水笼子内的氢气分子运动过于活跃，某些时候甚至会接近甚至超过水线，但是不至于达到不可逆的“逃逸”状态， 6^24^6 笼子内的氢气分子的运动轨迹则比较平缓，始终在 6^24^6 笼子的中心区域附近运动；213 K 时情况变得复杂，运动更为活跃的氢分子类型规律并不明显，但主要是由 7^24^7 笼子内的氢气分子组成，受限于石墨烯板的束缚超过水线的氢分子又返回了所属的笼子内；273 K 时的分子内能是最高的，此时所有分子的震动及运移频率都增加，其中 7^24^7 笼子内的氢气分子在 Z 方向的运移幅度是最大的，从 2 ps 开始，可以发现水分子又出现了余弦型的运动轨迹，说明随着温度的增价水分子之间的氢键作用变弱了，晶体整体的稳定性有所下降。

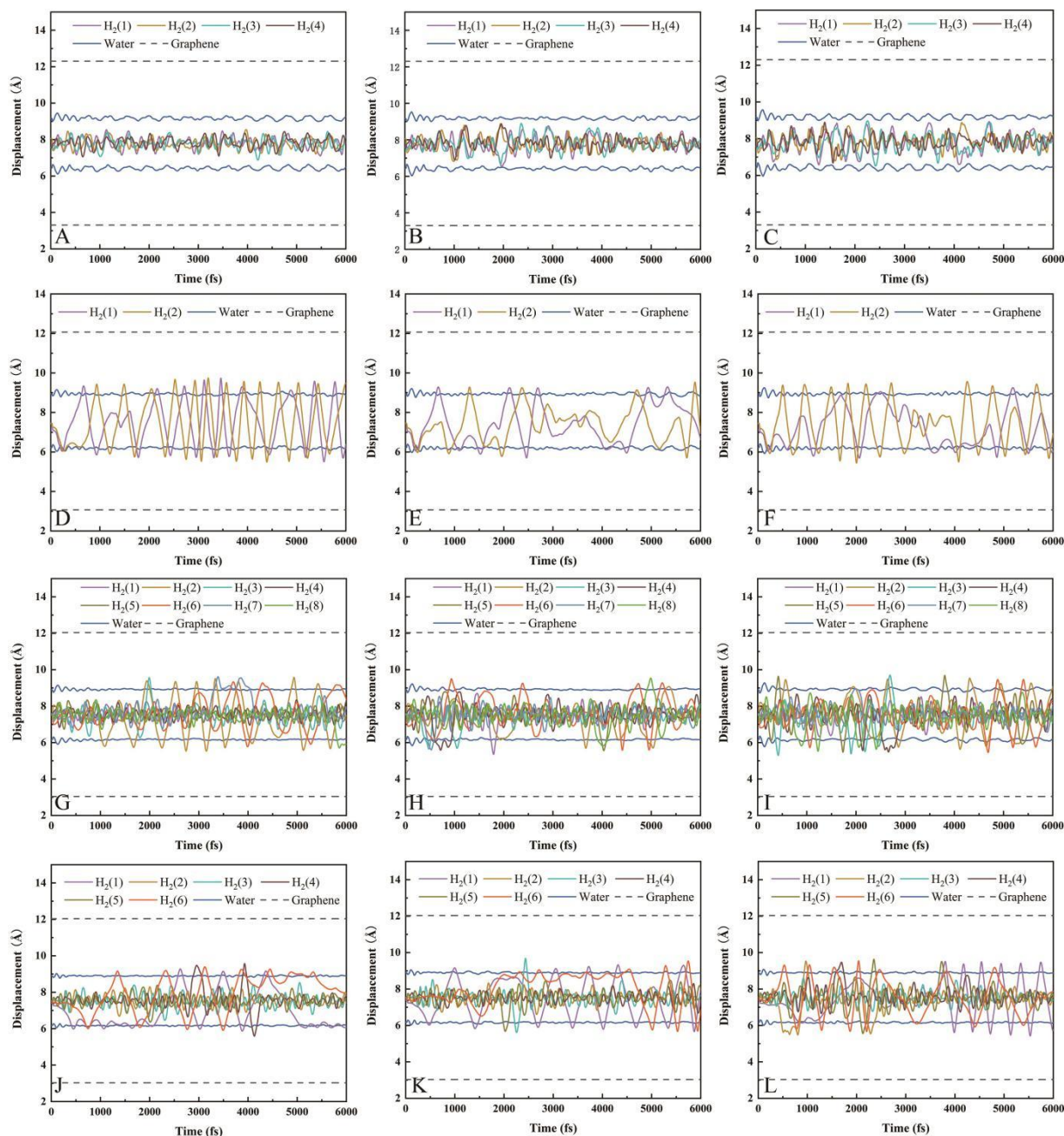


图 4-5 在受限环境中，水合物中氢分子随着时间的增加在 Z 方向上的分子位移量。（A）153 K 的 BLHH-I；（B）213 K 的 BLHH-I；（C）273 K 的 BLHH-I；（D）153 K 的 BLHH-II；（E）213 K 的 BLHH-II；（F）273 K 的 BLHH-II；（G）153 K 的 BLHH-III；（H）213 K 的 BLHH-III；（J）153 K 的 BLHH-IV；（K）213 K 的 BLHH-IV；（L）273 K 的 BLHH-IV

Fig4-5 The amount of molecular displacement of two-dimensional hydrogen hydrate in limited environment in the Z direction increases with time. (A) BLHH-I at 153 K, (B) BLHH-I at 213 K, (C) BLHH-I at 273 K, (D) BLHH-II at 153 K, (E) BLHH-II at 213 K, (F) BLHH-II at 273 K, (G) BLHH-III at 153 K, (H) BLHH-III at 213 K, (I) BLHH-III at 273 K, (J) BLHH-IV at 153 K, (K) BLHH-IV at 213 K, (L) BLHH-IV at 273 K

BLHH-IV 内的分子运移情况和 BLHH-III 类似，如图 4-5（J-L）所示，低温下，只

有大笼子 $8^2 4^8$ 内的氢分子运动活跃,个别时间内甚至会超过水线,原因是之前提到的“窗口”效应;温度较高时,晶体内的所有分子的内能均升高,分子运动较低温条件下剧烈,出现了图(L)中的高幅度运动状态。

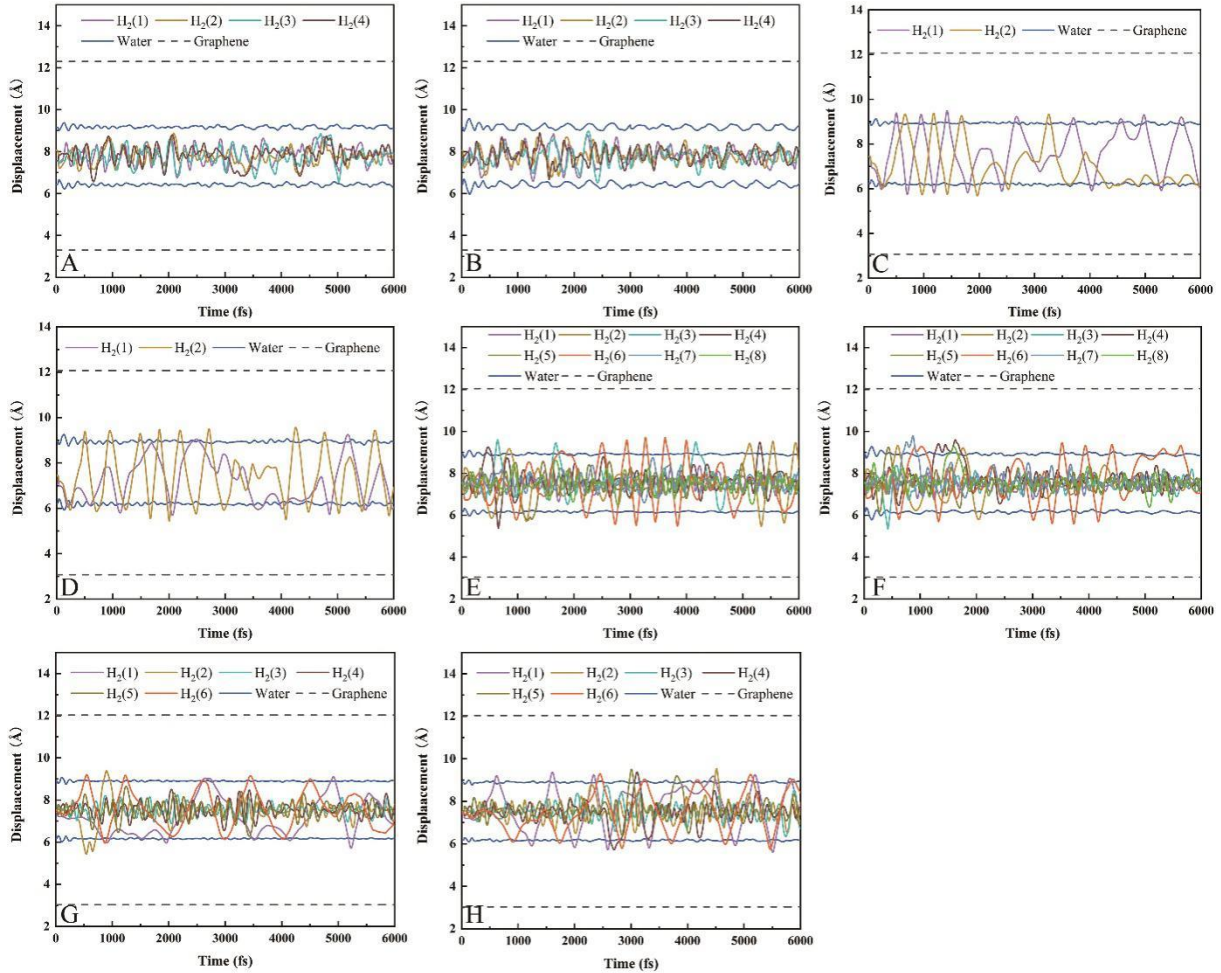


图 4-6 在受限环境中,不同温度下,水合物的氢分子在 Z 方向随时间的变化量。(A) BLHH-I 从 153 K 到 273 K, (B) BLHH-I 从 273 K 到 153 K, (C) BLHH-II 从 153 K 到 273 K, (D) BLHH-II 从 273 K 到 153 K, (E) BLHH-III 从 153 K 到 273 K, (F) BLHH-III 从 273 K 到 153 K, (G) BLHH-IV 从 153 K 到 273 K, (H) BLHH-IV 从 273 K 到 153 K

Fig4-6 The amount of molecular displacement of two-dimensional hydrogen hydrate in confined environment in the Z direction increases with time. (A) BLHH-I from 153 K to 273 K, (B) BLHH-I from 273 K to 153 K, (C) BLHH-II from 153 K to 273 K, (D) BLHH-II from 273 K to 153 K, (E) BLHH-III from 153 K to 273 K, (F) BLHH-III from 273 K to 153 K, (G) BLHH-IV from 153 K to 273 K, (H) BLHH-IV from 273 K to 153 K

为了更详细地表述温度对受限空间内晶体结构稳定性的影响,我们设置了从 153 K 到 273 K 和从 273 K 到 153 K 两种动态模拟温度,模拟时间同样为 6 ps,系综为 NVT,分子的运移结果展示在图 4-6 中,从图 4-6 (A 和 B) 中可以很明显地分辨出低温和高温

的所在位置,因为 6^24^6 笼子是 BLHH-I 的唯一储氢笼子,所以氢分子所处环境比较统一,运移规律也比较统一,相比较来说 BLHH-III 和 BLHH-IV 均有两种类型的笼子进行储氢,运移规律比较复杂,但还是可以辨别出低温区和高温区。通过在动态温度下的模拟可以得出低温时,晶体结构的分子运移较为平稳,此时晶体的稳定性能较好;高温时,晶体结构的分子运移较为剧烈,此时晶体的稳定性能较差。但是相比于在自由空间内的晶体结构,我们预测的四种 BLHH 晶体在受限空间内的稳定性对温度的敏感程度要小得多,石墨烯板的使用会给予水合物晶体结构支撑,增加稳定性。

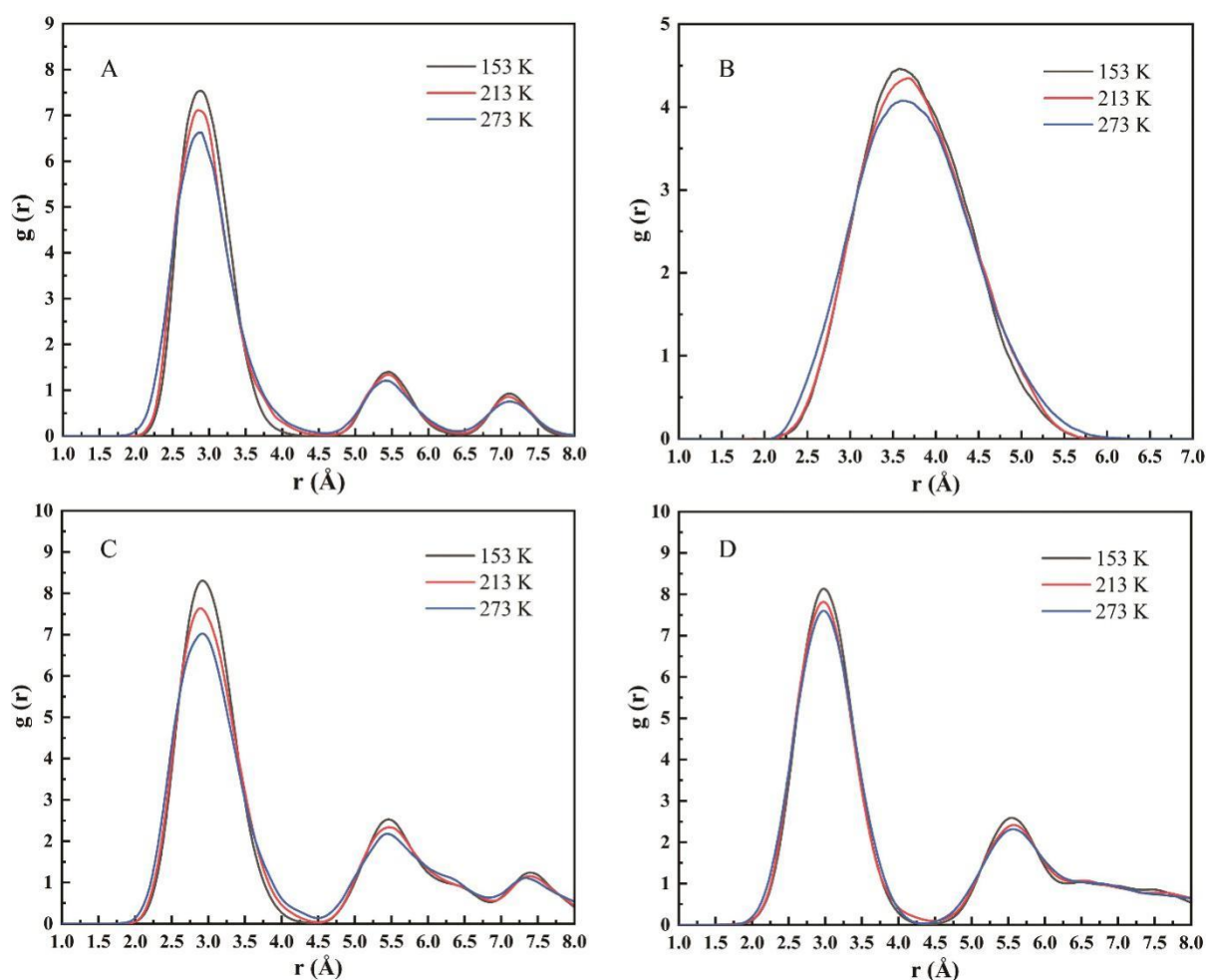


图 4-7 在受限环境中,在 153 K, 213 K 和 273 K 的情况下,一直被困在笼子中的氢气分子的氢原子相对于 4 种 BLHH 结构水分子中氧原子的径向分布函数

Fig4-7 Radial distribution functions (RDFs) of a hydrogen atom of one hydrogen molecule always trapped in the cage and oxygen atoms of water molecules in the 4 types of BLHH in restricted environment at 153 K, 213 K and 273 K

针对在三种温度下受限空间内的晶体稳定性,我们分析了晶体内的氢分子与组成笼子的水分子的径向分布函数关系 (RDFs), 结果如图 4-7 所示, 由于石墨烯板的支撑,

所有 BLHH 晶体都保持了同自由空间内结构的完整。图中 BLHH-I、BLHH-II、BLHH-III 和 BLHH-IV 在 153 K 时的第一个峰的位置分别是 2.865 Å、3.595 Å、2.915 Å 和 2.975 Å，中心氢分子到水笼子各个水分子的平均距离相对于自由空间内的情况分别缩短了 0.08 Å，0.15 Å，0.03 Å，0.02 Å，在不同温度条件下，第一个峰几乎没有位移，并且峰的强度差相对与自由空间的情况比较小，尤其是 BLHH-IV，这也反映出夹缝对晶体的有益支撑作用。从图中也可以看出，低温条件下分子间的间距较小表现出结构有较高的有序度，随着温度的升高，结构的有序度开始变差，氢分子和水分子的距离逐渐拉开。

4.3.3 二阶弹性常数

调研发现，材料的稳定性能也可以使用弹性常数来描述，本小节，我们就计算了 BLHH 晶体的二阶弹性常数来判断晶体的稳定性和抗压强度。目前，计算弹性常数应用最广的方法有两种，分别是应力—应变法和能量—应变法，本小节应用的方法是能量—应变法(VASPKIT 中计算弹性常数的应用方法)，这种方法的优点是数值计算精度稳定，因为是基于应变密度的泰勒级数展开进行的计算，其缺点是计算量极大。本文采用的应变量值为：-0.015、-0.010、-0.005、0.000、+0.005、+0.010、+0.015。通过力学稳定性判据^[86]验证 BLHH 四种晶体结构的弹性稳定性，判据如下：

$$\begin{cases} C_{11} > 0 \\ C_{66} > 0 \\ C_{11} \times C_{22} > C_{12} \times C_{12} \end{cases} \quad (4-1)$$

依照弹性稳定判据式 (4-1)，再结合图 4-8 的计算结果，满足了式 (4-1) 中的所有条件，所以我们认为所有 BLHH 晶体从二阶弹性常数的角度评价都是稳定的。

因为我们将 BLHH 四种晶体结构视为二维材料，所以计算得到的四个弹性常数表示的意义是： C_{11} 和 C_{22} 分别表示材料在[100]方向和[010]方向上抗拉伸能力的大小， C_{66} 反映了材料抗剪切作用力的能力大小， C_{12} 则表示了材料在抗拉伸和剪切混合作用力时表现出的能力。从图 4-8 可以看出，BLHH-I 在抗拉伸和抗剪切方面都表现出不错的性能，尤其是 BLHH-I 的 C_{66} 值相较于其他结构表现很好，这表明 BLHH-I 晶体的稳定性较好，同时也反映出 BLHH-I 的有序度是四种结构中最好的晶体结构。从图中也可以看出，BLHH-IV 表现出的抗剪切能力很差的同时又有着较好抗混合力的能力，BLHH-II 和 BLHH-III 的整体抗应变能力表现不错。比较来说，BLHH-I 的性能是最好的，这与 3-2-

1 的计算结果比较吻合。

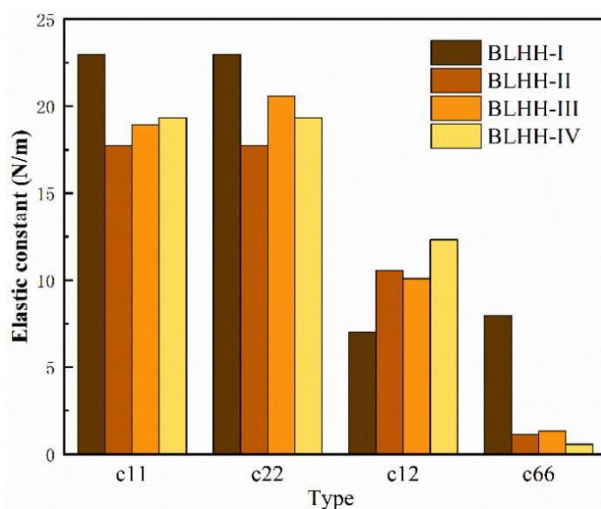


图 4-8 BLHH 四种晶体结构的弹性常数

Fig4-8 The elastic constants of the four crystal structures of BLHH

4.3.4 BLHH 和 sII 型氢气水合物

目前常规氢气水合物（sII 型氢气水合物）最佳极限储氢能力的判定尚无定论，针对这一问题，我们考虑了在小笼子（ 5^{12} ）中填充 $(H_2)_{n=1\sim6}$ 团簇，同时在大笼子（ $5^{12}6^4$ ）中填充 $(H_2)_{n=1\sim8}$ 团簇，比较体系的结合能得出最佳储氢量。如图 4-9 所示，可以看出， 5^{12} 笼的最佳占有率是两个氢气分子，依据是此类型的水合物具有最高的稳定性。对于大笼子，当其封装五个或六个氢气分子时，水合物表现出最高的稳定性。将更多的氢气分子封装在 $5^{12}6^4$ 笼时会降低水合物的稳定性，综合分析，当两个氢气分子被封装在 5^{12} 笼子中并且同时五个氢气分子被封装在 $5^{12}6^4$ 笼子中时，出现了最高的结合能~ 0.758 eV。

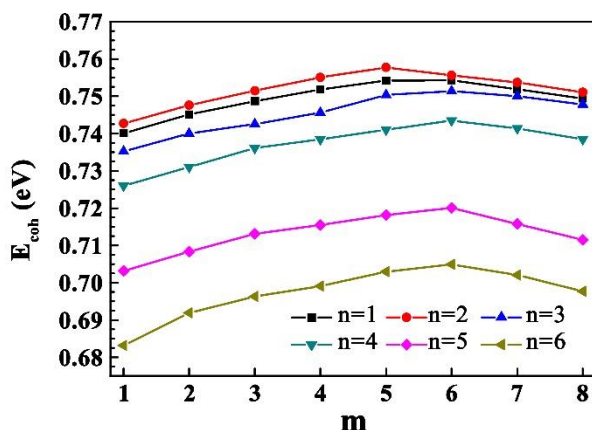


图 4-9 sII 型氢气水合物的结合能和氢气分子数的关系。小笼子中的氢分子数从 1~6，大笼子中的氢分子数从 1~8

Fig4-9 The binding energy of the sII hydrogen hydrate with a cluster of $(H_2)_n = 1\sim6$ in the small cage and $(H_2)_m = 1\sim8$ in the large cage

目前,在 sII 型氢气水合物储氢能力研究领域有两个认可度较高的说法,Patchkowskii 等人^[24]和 Katsumasa 等人^[25]的研究表明,大笼子 ($5^{12}6^4$) 和小笼子 (5^{12}) 可以分别容纳四个和两个氢分子。但是, Clawson 等人^[87]指出,在 sII 型水合物中,大笼子和小笼子分别容纳四个和一个氢气分子是最佳结构。针对这两种情况的稳定性 (E_{coh}) 与这项工作中研究的结构的比较结果展示在图 4-10 所示。其中, sII- α - β 用于表示 sII 氢水合物,而 α 和 β 分别表示捕获在大笼子和小笼子中的氢分子数。图 4-10 (C) 显示, sII 氢气水合物的结合强度总体上比自由环境中的 BLHH 强。根据结果显示, sII-4-1 (图 4-10 (A)) 具有最高的结合能 ~ 0.754 eV, 其次是 sII-4-2 (图 4-10 (B)) ~ 0.750 eV, 图 4-9 中计算得到最稳定结构 sII-5-2 的结合能为 0.758 eV。在自由环境中的 BLHH 类型中, BLHH-I 的结合能最高 ~ 0.660 eV, 其他情况是 BLHH-II ~ 0.628 eV, BLHH-III ~ 0.646 eV, BLHH-IV ~ 0.524 eV, 这表明在自由环境中更倾向于在大笼子和小笼子中分别容纳 4 个和 1 个氢气分子的 sII 型氢气水合物。但是, 在受限环境中二维氢气水合物的计算结果与 sII 型氢气水合物非常接近, 其中 BLHH-I 具有最高的结合能 ~ 0.755 eV, 略高于 sII-4-1 的结合能, 其次是 BLHH-II ~ 0.707 eV, BLHH-III ~ 0.740 eV, BLHH-IV ~ 0.715 eV。可以发现, 在添加两个疏水层之后, 四个晶体结构更加稳定。

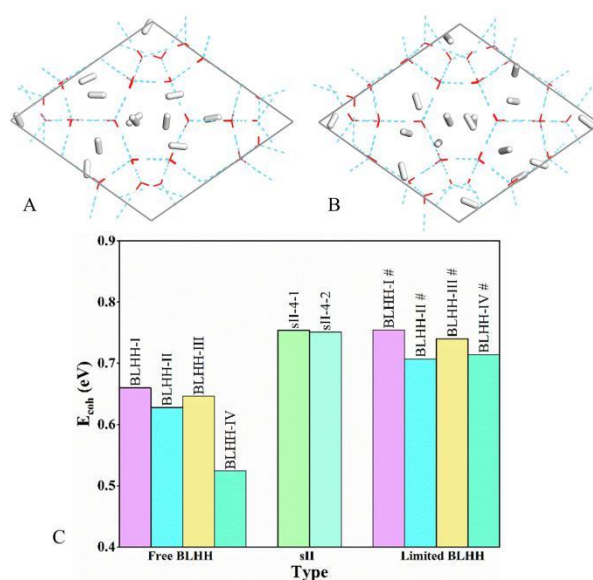


图 4-10 (A) sII-4-1; (B) sII-4-2; (C) 自由空间内的 BLHH、sII 型氢气水合物和受限空间内的 BLHH 的稳定能比较

Fig4-10 (A) sII-4-1, (B) sII-4-2, (C) The stability of free BLHH, sII hydrate and Limited BLHH storing hydrogen

在实验中，纯氢气水合物的生成压过高（200 MPa 以上）有一定危险性，一般来说氢气水合物的生成需要添加促进剂，四氢呋喃（Tetrahydrofuran）是一种常见的水合物促进剂，四氢呋喃的添加降低了水合物的储氢效率。表 4-1 比较了使用促进剂后的 sII 型氢气水合物和 BLHH 的储氢能力，可以发现，BLHH 的储氢能力明显高于使用四氢呋喃促进剂的 sII 型氢气水合物，其中，储氢能力表现最好的晶体为 BLHH-I。

表 4-1 使用促进剂（四氢呋喃）后的 sII 型氢气水合物和 BLHH 的储氢量

Table4-1 Hydrogen storage capacity in hydrate using promoter (Tetrahydrofuran) and in two-dimensional hydrate

Type	Concentration	Sample size (g)	Amount of hydrogen storage (wt%)	Refs.
sII	0.15 mol%	5	0.43	Strobel et al. ^[27]
sII	0.2 mol%		0.83	Anderson et al. ^[28]
sII	5.6 mol%	1	0.95	Sugahara et al. ^[29]
sI, sII	5.56 mol%		1.05	Ogata et al. ^[31]
BLHH-I			2.703	
BLHH-II			1.37	
BLHH-III			2.174	
BLHH-IV			1.639	

4.4 本章小结

本章主要是在二维氢气水合物笼子结构的基础上设计了四种二维晶体结构：BLHH-I ($4 \cdot 6^2 4^6$)，BLHH-II ($2 \cdot 4^6, 2 \cdot 8^2 4^8$)，BLHH-III ($2 \cdot 5^2 4^5, 6 \cdot 6^2 4^6, 2 \cdot 7^2 4^7$)，BLHH-IV ($4 \cdot 5^2 4^5, 4 \cdot 6^2 4^6, 2 \cdot 8^2 4^8$)，这四种晶体的构型均为上下两层水分子，中间包裹着氢气分子。针对设计的四种 BLHH 晶体结构，我们完成了对晶体结构参数的优化，结构稳定性能和储氢能力的分析，形成的主要结论结论简述如下：

(1) 通过调研发现的五种二维基础结构并非都可以储存氢气，具有储氢能力的笼子只有 $6^2 4^6$ 、 $7^2 4^7$ 和 $8^2 4^8$ 三种， $8^2 4^8$ 作为最大的笼子，拥有最大的“窗口”，导致 BLHH-II 和 BLHH-IV 的 $8^2 4^8$ 内的氢气分子在同等条件下会优先逃逸。

(2) 不同温度下, 四种 BLHH 晶体的稳定性不同, 总体规律是低温时结构比较稳定, 温度较高时体系的内能升高分子较为活跃稳定性能较差。

(3) 受限空间内的晶体结构相较于自由空间时更为稳定, 具体表现为, 在不同温度下均未出现氢气分子逃逸的现象, 只是在水分子层之间来回运动, 温度较低时, 结构的有序度较高, 反之有序度较低。

(4) 从受力角度分析, 无论是受到拉伸力或是剪切力的作用, BLHH-I 总是表现出较好的稳定性能。

(5) 从结合能角度分析, BLHH-I 的稳定性优于其余三种晶体结构, 甚至优于氢气水合物领域认可度较高的两种构型: sII-4-1 和 sII-4-2。此外, BLHH 系列氢气水合物的储氢能力比使用 THF 的 sII 型氢气水合物更好。

结 论

在大量模拟计算和有力数据支撑的基础上，我们从多个角度评价了二维氢气水合物的稳定性，并且设计了四种二维氢气水合物晶体结构——BLHH 系列，我们详细分析了 BLHH 的性能，进而得出二维氢气水合物是一种极具储氢潜力的材料。本文形成的主要结论如下：

(1) 基础结构：二维氢气水合物基础笼子结构中 4^6 和 5^24^5 不具备储氢能力， 6^24^6 、 7^24^7 和 8^24^8 可以储存氢气，不同笼子的储氢能力不同， 6^24^6 最多储存两个氢气分子不至笼子破裂， 7^24^7 最多储存三个氢气， 8^24^8 最多储存四个氢气，储氢量的多少取决于笼子可用空间的大小。随着储氢量的增加，结构的稳定能逐渐降低，所有结构中 $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ 最稳定， $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ 次之。

(2) 疏水性夹缝：二维氢气水合物基础结构的稳定性受疏水性夹缝（选用双层石墨烯）层间距的影响，单个氢分子占据的笼子最稳定构型对应的层间距为 9.0 Å，双占据、三占据和四占据时最佳层间距均为 9.2 Å。

(3) 晶体结构：通过大量的计算得出，可以被用于设计晶体结构的笼子为 4^6 、 5^24^5 、 $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ 、 $7^24^7 \cdot \text{H}_2$ 和 $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ ，在这五种笼子结构的基础上，我们预测设计了四种晶体结构：BLHH-I、BLHH-II、BLHH-III 和 BLHH-IV。BLHH-I 由 $6^24^6 \cdot \text{H}_2$ 构成，其储氢量（2.703 wt%）是四种晶体结构中最大的，通过调研发现，其储氢能力比使用四氢呋喃的 sII 型氢气水合物更好。从受力角度分析，BLHH-I 的抗外力作用也是最强的，总体来说表现出了最好的性质。 8^24^8 作为最大的笼子，拥有最大的“窗口”，导致 BLHH-II 和 BLHH-IV 的 $8^24^8 \cdot \text{H}_2$ 内的氢气分子在同等条件下会优先逃逸。

(4) 温度的影响：从头算分子动力学研究表明，温度对晶体的稳定性和分子的活跃度有明显的影响，不同温度下，四种 BLHH 晶体的稳定性不同，总体规律表现为在低温时晶体结构的稳定性比较好，随着温度的升高，体系的内能升高分子较为活跃稳定性能较差。

(5) 疏水性夹缝的作用：设置了适当层间距的石墨烯疏水层作为水合物晶体的支撑材料的动力学模拟中表明，受限空间内的晶体结构相较于自由空间时更为稳定，在不同温度下均未出现氢气分子逃逸的现象，温度较低时，结构的有序度较高，反之有序度

较低。从结合能角度分析,受限空间内的BLHH相较于自由空间内的情况大15.4%左右,甚至优于氢气水合物领域认可度较高的两种构型:sII-4-1和sII-4-2。

参考文献

- [1] Ghosh T K, Prelas M A. Energy Resources and Systems: Volume 2: Renewable Resources[M]. 2 Springer Science & Business Media, 2011.
- [2] 李璐伶, 樊栓狮, 陈秋雄, 等. 储氢技术研究现状及展望[J]. 储能科学与技术, v.7; No.36(4): 46-54.
- [3] 毛宗强. 氢能——21 世纪的绿色能源[M]. 2005.
- [4] Struzhkin V V, Militzer B, Mao W L, et al. Hydrogen Storage in Molecular Clathrates[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(10): 4133-4151.
- [5] Green D W. Perry's Chemical Engineers' Eandbook. 2008: McGraw-Hill.
- [6] Graetz J. New Approaches to Hydrogen Storage[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(1): 73-82.
- [7] Zhu Q L, Xu Q. Liquid Organic and Inorganic Chemical Hydrides for High-Capacity Hydrogen Storage[J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8(2): 478-512.
- [8] Singh A K, Singh S, Kumar A. Hydrogen Energy Future with Formic Acid: A Renewable Chemical Hydrogen Storage System[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(1): 12-40.
- [9] Wang L, Yang R T. New Sorbents for Hydrogen Storage by Hydrogen Spillover – A Review[J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(2): 268-279.
- [10] Murray L J, Dincă M, Long J R. Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1294-1314.
- [11] Niaz S, Manzoor T, Pandith A H. Hydrogen Storage: Materials, Methods and Perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 50: 457-469.
- [12] Veluswamy H P, Kumar R, Linga P. Hydrogen Storage in Clathrate Hydrates: Current State of the Art and Future Directions[J]. Applied Energy, 2014, 122: 112-132.
- [13] Lee H, Lee J-W, Kim D Y, et al. Tuning Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage[J]. Nature, 2005, 434(7034): 743-746.
- [14] Schüth F. Hydrogen and Hydrates[J]. Nature, 2005, 434(7034): 712-713.

- [15] Rasoolzadeh A, Shariati A. Hydrogen Hydrate Cage Occupancy: A Key Parameter for Hydrogen Storage and Transport[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 494: 8-20.
- [16] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 2008.
- [17] Sloan Jr E D, Koh C A. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. CRC press, 2007.
- [18] Román-Pérez G, Moaied M, Soler J M, et al. Stability, Adsorption, and Diffusion of CH₄, CO₂, and H₂ in Clathrate Hydrates[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(14): 145901.
- [19] Willow S Y, Xantheas S S. Enhancement of Hydrogen Storage Capacity in Hydrate Lattices[J]. *Chemical Physics Letters*, 2012, 525-526: 13-18.
- [20] Lokshin K A, Zhao Y, He D, et al. Structure and Dynamics of Hydrogen Molecules in the Novel Clathrate Hydrate by High Pressure Neutron Diffraction[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(12): 125503.
- [21] Vos W L, Finger L W, Hemley R J, et al. Novel H₂-H₂O Clathrates at High Pressures[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(19): 3150-3153.
- [22] Koh C A, Sloan E D. Natural Gas Hydrates: Recent Advances and Challenges in Energy and Environmental Applications[J]. *AIChE Journal*, 2007, 53(7): 1636-1643.
- [23] Mao W L, Mao H-K, Goncharov A F, et al. Hydrogen Clusters in Clathrate Hydrate[J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2247.
- [24] Patchkovskii S, Tse J S. Thermodynamic Stability of Hydrogen Clathrates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2003, 100(25): 14645.
- [25] Katsumasa K, Koga K, Tanaka H. On the Thermodynamic Stability of Hydrogen Clathrate Hydrates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(4): 044509.
- [26] Lu H, Wang J, Liu C, et al. Multiple H₂ Occupancy of Cages of Clathrate Hydrate under Mild Conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22): 9160-9162.
- [27] Strobel T A, Taylor C J, Hester K C, et al. Molecular Hydrogen Storage in Binary THF-H₂ Clathrate Hydrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(34): 17121-17125.
- [28] Anderson R, Chapoy A, Tohidi B. Phase Relations and Binary Clathrate Hydrate Formation in the System H₂-THF-H₂O[J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 3440-3444.
- [29] Sugahara T, Haag J C, Prasad P S R, et al. Increasing Hydrogen Storage Capacity Using

- Tetrahydrofuran[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(41): 14616-14617.
- [30] Nagai Y, Yoshioka H, Ota M, et al. Binary Hydrogen-Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate Formation Kinetics and Models[J]. *AIChE Journal*, 2008, 54(11): 3007-3016.
- [31] Ogata K, Hashimoto S, Sugahara T, et al. Storage Capacity of Hydrogen in Tetrahydrofuran Hydrate[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(23): 5714-5718.
- [32] Talyzin A. Feasibility of H₂-THF-H₂O Clathrate Hydrates for Hydrogen Storage Applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(1): 111-115.
- [33] Saha D, Deng S. Accelerated Formation of THF-H₂ Clathrate Hydrate in Porous Media[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8414-8418.
- [34] Yoshioka H, Ota M, Sato Y, et al. Decomposition Kinetics and Recycle of Binary Hydrogen-Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate[J]. *AIChE Journal*, 2011, 57(1): 265-272.
- [35] Veluswamy H P, Linga P. Macroscopic Kinetics of Hydrate Formation of Mixed Hydrates of Hydrogen/Tetrahydrofuran for Hydrogen Storage[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(11): 4587-4596.
- [36] Zhao W, Wang L, Bai J, et al. Spontaneous Formation of One-Dimensional Hydrogen Gas Hydrate in Carbon Nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(30): 10661-10668.
- [37] Bai J, Angell C A, Zeng X C. Guest-Free Monolayer Clathrate and Its Coexistence with Two-Dimensional High-Density Ice[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107(13): 5718.
- [38] Kaneko T, Bai J, Yasuoka K, et al. New Computational Approach to Determine Liquid-Solid Phase Equilibria of Water Confined to Slit Nanopores[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(8): 3299-3310.
- [39] Ferguson A L, Giovambattista N, Rossky P J, et al. A Computational Investigation of the Phase Behavior and Capillary Sublimation of Water Confined Between Nanoscale Hydrophobic Plates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(14): 144501.
- [40] Koga K, Tanaka H, Zeng X C. First-Order Transition in Confined Water Between High-

- Density Liquid and Low-Density Amorphous Phases[J]. *Nature*, 2000, 408(6812): 564-567.
- [41] Han S, Choi M Y, Kumar P, et al. Phase Transitions in Confined Water Nanofilms[J]. *Nature Physics*, 2010, 6(9): 685-689.
- [42] Bai J, Zeng X C. Polymorphism and Polyamorphism in Bilayer Water Confined to Slit Nanopore under High Pressure[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(52): 21240.
- [43] Jia M, Zhao W H, Yuan L F. New Hexagonal-Rhombic Trilayer Ice Structure Confined between Hydrophobic Plates[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2014, 27(1): 15-19.
- [44] Zhao W H, Bai J, Yuan L F, et al. Ferroelectric Hexagonal and Rhombic Monolayer Ice Phases[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(5): 1757-1764.
- [45] Kimmel G A, Matthiesen J, Baer M, et al. No Confinement Needed: Observation of a Metastable Hydrophobic Wetting Two-Layer Ice on Graphene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(35): 12838-12844.
- [46] Loveday J S, Nelmes R J, Guthrie M, et al. Transition from Cage Clathrate to Filled Ice: The Structure of Methane Hydrate III[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87(21): 215501.
- [47] Qian G-R, Lyakhov A O, Zhu Q, et al. Novel Hydrogen Hydrate Structures under Pressure[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 5606.
- [48] Yu X, Zhu J, Du S, et al. Crystal Structure and Encapsulation Dynamics of Ice II-Structured Neon Hydrate[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(29): 10456.
- [49] Zhao W H, Bai J, Wang L, et al. Formation of Bilayer Clathrate Hydrates[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(10): 5547-5555.
- [50] Zhao W H, Wang L, Bai J, et al. Highly Confined Water: Two-Dimensional Ice, Amorphous Ice, and Clathrate Hydrates[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014, 47(8): 2505-2513.
- [51] Cao X, Huang Y, Jiang X, et al. Phase Diagram of Water–Methane by First-Principles Thermodynamics: Discovery of MH-IV and MH-V hydrates[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(24): 15996-16002.
- [52] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas[J]. *Physical Review*, 1964, 136(3B): B864-B871.

- [53] Kohn W, Sham L J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140(4A): A1133-A1138.
- [54] Martin R M, Martin R M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*[M]. Cambridge university press, 2004.
- [55] Baerends E: Perspective on “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Theoretical Chemistry Accounts: Springer*, 2000: 265-269.
- [56] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [57] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation[J]. *Physical Review B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [58] Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. Improved Adsorption Energetics within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(11): 7413-7421.
- [59] Becke A D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior[J]. *Physical Review A*, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [60] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into A Functional of the Electron Eensity[J]. *Physical Review B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [61] Adamo C, Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods Without Adjustable Parameters: The PBE0 Model[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [62] Clark S J, Robertson J. Screened Exchange Density Functional Applied to Solids[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(8): 085208.
- [63] Li W, Zhao J, Zhu Q, et al. Insight into the Initial Oxidation of 4H-SiC from First-Principles Thermodynamics[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(8): 085320.
- [64] Reuter K, Scheffler M. First-Principles Atomistic Thermodynamics for Oxidation Catalysis: Surface Phase Diagrams and Catalytically Interesting Regions[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 90(4): 046103.

- [65] Ermanoski I, Pelhos K, Chen W, et al. Oxygen-Induced Nano-Faceting of Ir(210)[J]. *Surface Science*, 2004, 549(1): 1-23.
- [66] Shu H, Chen X, Zhou X, et al. First-Principles Study of Initial Growth of InP Nanowires: Self-Catalytic Effect and Nucleation Mechanism of In Adatoms[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(22): 10195-10201.
- [67] Pérez-Jordá J, Becke A D. A Density-Functional Study of Van der Waals Forces: Rare Gas Diatomics[J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 233(1): 134-137.
- [68] Pérez-Jordá J M, San-Fabián E, Pérez-Jiménez A J. Density-Functional Study of Van der Waals Forces on Rare-Gas Diatomics: Hartree–Fock Exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110(4): 1916-1920.
- [69] Dion M, Rydberg H, Schröder E, et al. Van der Waals Density Functional for General Geometries[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(24): 246401.
- [70] Lee K, Murray É D, Kong L, et al. Higher-Accuracy Van der Waals Density Functional[J]. *Physical Review B*, 2010, 82(8): 081101.
- [71] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for The 94 Elements H-Pu[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [72] Grimme S. Density Functional Theory with London Dispersion Corrections[J]. *WIREs Computational Molecular Science*, 2011, 1(2): 211-228.
- [73] Von Lilienfeld O A, Tavernelli I, Rothlisberger U, et al. Variational Optimization of Effective Atom Centered Potentials for Molecular Properties[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 122(1): 014113.
- [74] Becke A D, Johnson E R. Exchange-Hole Dipole Moment and The Dispersion Interaction: High-Order Dispersion Coefficients[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(1): 014104.
- [75] Lin J S, Qteish A, Payne M C, et al. Optimized and Transferable Nonlocal Separable Ab Initio Pseudopotentials[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(8): 4174-4180.
- [76] Perdew J P, Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of The Electron-Gas

- Correlation Energy[J]. *Physical Review B*, 1992, 45(23): 13244-13249.
- [77] Blöchl P E. Projector Augmented-Wave Method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [78] Kresse G, Hafner J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals[J]. *Physical Review B*, 1993, 47(1): 558-561.
- [79] Kresse G, Furthmüller J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [80] Press W H, Flannery B P, Teukolsky S A, et al. *Numerical Recipes*[M]. 3. Cambridge University Press Cambridge, 1989.
- [81] Bernal J D, Fowler R H. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1933, 1(8): 515-548.
- [82] Koga K, Tanaka H. Phase Diagram of Water between Hydrophobic Surfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(10): 104711.
- [83] Nosé S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(1): 511-519.
- [84] Casco M E, Silvestre-Albero J, Ramírez-Cuesta A J, et al. Methane Hydrate Formation in Confined Nanospace Can Surpass Nature[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 6432.
- [85] Alavi S, Klug D D, Ripmeester J A. Simulations of structure II H₂ and D₂ Clathrates: Potentials Incorporating Quantum Corrections[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(6): 064506.
- [86] Maździarz M. Comment on ‘The Computational 2D Materials Database: High-Throughput Modeling and Discovery of Atomically Thin Crystals’[J]. *2D Materials*, 2019, 6(4): 048001.
- [87] Clawson J S, Cygan R T, Alam T M, et al. Ab Initio Study of Hydrogen Storage in Water Clathrates[J]. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2010, 7(12): 2602-2606.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

(1) 攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] **Hong Zhong**, Liwen Li, Rui Ma, Jie Zhong, Youguo Yan, Shuguang Li, Jinxiang Liu, Jun Zhang. Two-dimensional Hydrogen Hydrate: Structure and Stability[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22: 5774-5784.
- [2] Rui Ma, **Hong Zhong**, Liwen Li, Jie Zhong, Youguo Yan, Jun Zhang, Jinxiang Liu. Molecular Insights into Effect of Solid Surface on Stability of Hydrate Nucleus[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(4): 2664-2671.
- [3] Yingda Li, Yuhua Zhen, Wenxin Wang, Zhuoqun Fang, Zilong Jia, Jiuyang Zhang, **Hong Zhong**, Jiagang Wu, Youguo Yan, Qingzhong Xue, Fangyuan Zhu. Enhanced energy storage density and discharge efficiency in potassium sodium niobite-based ceramics prepared using a new scheme[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(6): 2357-2365.
- [4] Rui Ma, **Hong Zhong**, Jinxiang Liu, Jie Zhong, Youguo Yan, Jun Zhang, Jiafang Xu. Molecular Insights into Cage Occupancy of Hydrogen Hydrate: A Computational Study[J]. Processes, 2019, 7(10): 699.
- [5] Muhan Wang, Timing Fang, **Hong Zhong**, Jiawei Li, Youguo Yan, Jun Zhang. Optimal aggregation number of reverse micelles in supercritical carbon dioxide: a theoretical perspective[J]. Soft Matter, 2019, 15: 3323-3329.

(2) 攻读硕士期间参与的主要科研项目

- [1] 国家自然科学基金面上项目，2020-01 至 2023-12，基于分子模拟的低剂量水合物抑制剂作用机理及其性能评价研究（11974144）
主要工作：抑制剂类型筛选与结构优化
- [2] 中石油重大科技公关项目，2019-06 至 2024-06，海域天然气水合物试采工程基础及关键技术研究（ZD2019-184）
主要工作：运输管道内天然气水合物成核行为的分子模拟研究

致 谢

毕业就在眼前，仿佛一抬脚就会跨出大学校门，可一回头又仿佛看到了三年前的那个自己，携着行李包裹，眼里满是对研究生生活的憧憬。时间太快，往往来不及和他们拥抱一下，就已成为回忆，只能翻开记忆的相册细细回味。毕业设计是我硕士期间的最后一项也是最重要的作业，也是对自己三年研究生生活的总结，在此，我要向每一个帮助过我的人道一声谢谢。

感谢我的导师李书光教授和张军教授。三年的时光里，两位老师在我的科研工作和生活中给予了我莫大的鼓舞和帮助，从开题到文献调研，英文文献的阅读技巧，总体思路的设计，研究中期的正确指导和对错误的即时纠正，后期论文的内容及格式修改等所有阶段，两位老师都耐心地给予我指导与帮助。不仅在学业上，在思想上两位老师同样给予了我很大的帮助，当我的科研工作一筹莫展，不知该怎么下手的时候，老师们会很热情的与我及时交流，细致入微地给予我指导，端正我的态度，帮我树立信心。

感谢课题组燕友果老师、刘金祥老师、李振老师和亲爱的师兄弟们。我的毕业设计是在我的合作导师张军教授的课题组内完成的，再次向张老师表示我最诚挚的感谢，老师提供的这个科研平台，不仅开拓了我的视野，也让我结识了很多优秀的师兄弟。王慕涵、房体明、张英男、王俊峰、李嘉伟、李力文、梁绍祥、和王文森等师兄在硕士期间给予了我极大地帮助，各位师兄于我来说就如兄长一样。还有同级的马睿、么强和侯全刚，谢谢你们的陪伴和鼓励。谢谢你们，我会继续努力，不让你们失望。祝课题组老师和师兄弟们学业有成、事业有成。

感谢硕士这三年不期而遇的朋友们。素不相识的我们在石大相约相识相知相惜，你们是我跌倒了爬起来的动力，你们是倾诉伤心的对象，你们是我若干年后回忆起来绝不后悔认识的人，我怀念，也祝你们做成自己想做的事，早日实现自己的梦想。来日方长，他日再见，我们把酒言欢，无话不谈。

感恩父母，谢谢你们养育了我，栽培了我，给了我一个全世界最温暖的家，让我孤独害怕时可以依靠，让我庆贺成功时可以分享。为人父母的辛苦与操劳让我动容，默默付出的你们也是我一生中最需感激的人。我爱你们，我最亲的亲人们，祝你们身体健康、天天开心。