

# 储氢笼型水合物生成促进机理的 分子动力学模拟研究\*

颜克凤<sup>1)2)</sup> 李小森<sup>1)†</sup> 孙丽华<sup>3)</sup> 陈朝阳<sup>1)</sup> 夏志明<sup>1)</sup>

1) (中国科学院广州能源研究所, 中国科学院广州天然气水合物研究中心,  
中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) (呼伦贝尔职业技术学院, 呼伦贝尔 021008)

(2011年3月7日收到; 2011年6月27日收到修改稿)

用分子动力学(MD)模拟方法研究水合物法储氢的促进机理, 系统研究纯  $H_2$  水合物、 $H_2$  + 四氢呋喃(THF)水合物、 $H_2$  + 四丁基溴化铵(TBAB)半笼型水合物和  $H_2$  + 四异戊基溴化铵(TiAAB)半笼型水合物的微观结构及性质. 模拟分析客体与笼子之间的稳定能  $\Delta E_{CH}$ , 得出水合物中大笼子对稳定水合物起到主要作用. THF 进入大笼子能促进  $H_2$  水合物稳定, 降低  $H_2$  水合物形成压力, 模拟结果与实验一致. 模拟对比不同客体在大笼子中的  $\Delta E_{CH}$  值, 得出从小到大的顺序依次为 TiAAB, TBAB, THF,  $H_2$ . 模拟结果表明半笼型水合物的稳定性比结构 II 型水合物强, 同时得出  $H_2$  + TiAAB 半笼型水合物的结构最稳定. MD 模拟为 TiAAB 成为一种水合物新型促进剂和新型储氢材料提供了理论依据.

**关键词:**  $H_2$  笼型水合物, 分子动力学模拟, 储氢, 半笼型水合物

**PACS:** 88.30.R-, 82.20.Wt

## 1. 引言

$H_2$  以其无毒、洁净、丰富和环境友好而被认为是替代其他燃料的洁净能源<sup>[1]</sup>. 当前, 不同的储氢方法和材料中最大的问题是材料的有效性和安全性<sup>[2]</sup>. 笼型水合物是一种在分子尺度空穴内储氢的新型材料, 其方法简单、无污染, 受到越来越多的重视<sup>[3-7]</sup>.

笼型水合物是由水和稳定尺寸的客体分子组成的类似冰的材料. 客体分子(例如  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ) 能在低温和相应压力条件下, 储存在由水形成的稳定氢键笼子的空穴中. 1999年, 首次证明  $H_2$  水合物的存在<sup>[8]</sup>. 随后, Mao 等<sup>[3]</sup> 证实了  $H_2$  水合物形成结构 II (S II) 型水合物. S II 型水合物每个单元中包含 16 个十二面体组成的小空穴和 8 个十六面体组成的大空穴.  $H_2$  能以多占据的方式进入大空穴和小空

穴. Patchkovskii 等<sup>[9]</sup> 使用统计机理模型测试了在每个小空穴和大空穴中  $H_2$  分别平均占据 2.00 和 3.96 个分子. Lokshin 等<sup>[5]</sup> 使用中子衍射定义了  $D_2$  笼型水合物晶体结构, 他们发现在  $D_2$  单占据小空穴时,  $D_2$  四占据大空穴. 此外, Mao 等<sup>[10]</sup> 合成储氢量质量分数为 5.3 的  $H_2$  水合物, 表明笼型水合物是新型的储氢材料.

在超高压下  $H_2$  水合物才能稳定存在, 这使得笼型水合物作为储氢材料受到一定限制. 随后的研究发现<sup>[4, 11-16]</sup>, 添加促进剂可使得  $H_2$  水合物稳定状态的压力降低. Florusse 等<sup>[4]</sup> 报道了四氢呋喃(THF)在低压(5 MPa), 279.6 K 条件下能促进  $H_2$  的 S II 水合物稳定. Lee 等<sup>[11]</sup> 合成在低压下大空穴中充满 THF 的稳定笼型水合物, 但其储氢能力低于纯  $H_2$  水合物. 一些关于不同条件下 THF 和  $H_2$  的占据量和储存能力的研究正在进行中<sup>[12-16]</sup>. 最近, 一

\* 国家自然科学基金(批准号: 51076155, 51004089, 21106144)、国家自然科学基金委员会与广东省自然科学基金联合基金(批准号: U0733003)和广东省科技计划(批准号: 2009B050600006)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

些新型水合物促进剂得到研究<sup>[17-19]</sup>.

半笼型水合物是一种新型的笼型水合物,能够在大气压和室温下稳定存在. 半笼型水合物中小空穴由十二面体组成,能进入小气体分子(CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), 四丁基铵盐(TBA)占据由2个十四面体和2个十五面体组成的大空穴,并与笼子形成物理键<sup>[20]</sup>. Hashimoto 等<sup>[21,22]</sup>报道了 H<sub>2</sub> + 正四丁基溴化铵(TBAB)混合气体水合物的相平衡曲线,相平衡温度比 H<sub>2</sub> + THF 水合物高 8 K. 其中 H<sub>2</sub> 占据小空穴, TBAB 分子占据大空穴. Chapoy 等<sup>[23]</sup>测试了 H<sub>2</sub> + TBAB 和 H<sub>2</sub> + 正四丁基氟化铵(TBAF)的相平衡数据,并定义了水合物的稳定区域. Sakamoto 等<sup>[24]</sup>研究了 H<sub>2</sub> + 0.018mol% (或 0.034mol%) 的 TBAF 水溶液中热力学稳定性和 H<sub>2</sub> 占据情况. 文献[24]指出, TBAF 摩尔分数较低的水合物储氢能力高于摩尔分数较高的水合物.

促进 H<sub>2</sub> 水合物形成机理的研究有助于新型促进剂的筛选和开发. 经典分子动力学(MD)模拟是水

合物形成机理<sup>[25-29]</sup>和促进分解机理<sup>[30-33]</sup>研究的首选方法,因此可采用 MD 方法来分析促进机理并筛选新型储氢材料. 目前,有关水合物促进形成机理的模拟研究作者尚未见文献报道. 本文采用 MD 方法模拟研究纯 H<sub>2</sub> 水合物和 H<sub>2</sub> + 促进剂(THF, TBAB, TiAAB)的二元水合物的稳定性和促进形成机理.

## 2. 模拟方法

MD 模拟的体系为纯 H<sub>2</sub> 水合物、H<sub>2</sub> + THF 水合物、H<sub>2</sub> + TBAB 半笼型水合物和 H<sub>2</sub> + TiAAB 半笼型水合物,这四种水合物主要性质列于表 1. 模拟使用 2 × 2 × 2 (x × y × z) 超晶胞,以获得足够分子用于确保模拟精确性. 周期性边界条件应用于三维体系. O 原子和 TBAB, TiAAB 的初始位置来源于实验数据<sup>[20,34,35]</sup>,晶格中的 H 原子排列无序. H<sub>2</sub> 分子进入 S II 水合物笼子中央,并单占据小胞腔,四占据大胞腔<sup>[36]</sup>. THF 进入 S II 水合物的大笼子中央.

表 1 模拟的 H<sub>2</sub> 水合物结构性质

H <sub>2</sub> 水合物	纯 H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + THF	H <sub>2</sub> + TBAB	H <sub>2</sub> + TiAAB
结构	S II	S II	半笼型	半笼型
晶系	立方	立方	正交	正交
空间群	<i>Fd3m</i>	<i>Fd3m</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pbmm</i>
单元中小笼子数	16	16	6	6
单元中大笼子数	8	8	2	2
单元中 H <sub>2</sub> O 分子数	136	136	76	76

延展简单点电荷模型<sup>[37]</sup>使用于 H<sub>2</sub>O 内作用势,满足 Bernal-Fowler 规则<sup>[38]</sup>, H<sub>2</sub> 分子被视作刚性体. H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub> 的相互作用参数  $\sigma$ ,  $\epsilon$  和电荷  $q$  在模拟中的取值列于表 2, 这些参数值广泛地适用于不同种类的 H<sub>2</sub> 水合物模拟并已获得成功<sup>[36,39]</sup>. 对于 THF 分子,使用 Chandrasekhar 和 Jorgensen<sup>[40]</sup>提出的五点模型,对于 TBAB 和 TiAAB 分子,其相关参数来自 GROMOS 力场<sup>[41]</sup>,该力场被 Oberbrodthage<sup>[42]</sup>成功地用于 MD 模拟正四丁基碘化铵分子. 原子  $i$  和原子  $j$  的 Lennard-Jones 参数使用 Lorentz-Bertholet 混合规则,  $\sigma_{ij} = 1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$  和  $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$ .

表 2 H<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub> 的相互作用参数及电荷在模拟中的取值

原子	$\sigma$	$\epsilon / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$q/e$
O(H <sub>2</sub> O)	3.166	0.6502	-0.8476
H(H <sub>2</sub> O)	0.000	0.0000	+0.4238
H(H <sub>2</sub> )	0.000	0.0000	+0.4932
H <sub>2</sub> 中心点	3.038	0.2852	-0.9864

MD 模拟使用 DLPOLY 软件<sup>[43]</sup>,采用 Verlet 蛙跳法<sup>[44]</sup>计算平衡运动方程,其中模拟时间步长为 1 fs. 使用 Nosé-Hoover 热浴算法<sup>[45,46]</sup>完成 NPT 系综模拟. 恒温 and 恒压弛豫时间分别为 0.5 和 2.0 ps. 选用截断半径大约为半个模拟盒子的长度来计算非键 van der Waals 相互作用,使用 Ewald 方法计算库仑长程相互作用. 体系中分子间的键使用 SHAKE 算法限制. 模拟的总时间为 1 ns,其中前 500 ps 用于平衡体系.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 稳定的 H<sub>2</sub> 水合物结构和性质

纯 H<sub>2</sub> 水合物在高压和低温下能形成稳定的结构,因此本文模拟在 234 K 和 220 MPa<sup>[3]</sup>下进行. 纯 H<sub>2</sub> 水合物、H<sub>2</sub> + THF 水合物、H<sub>2</sub> + TBAB 半笼型水

合物和  $H_2 + TiAAB$  半笼型水合物的模拟稳定结构如图 1 所示. 为了便于观测, 纯  $H_2$  水合物和  $H_2 + THF$  水合物以 S II 水合物的 (1 1 1) 晶面展现. 在 S II 水合物中, 小笼子由 20 个  $H_2O$  构成十二面体的网格表示为 5(12), 大笼子由 24 个  $H_2O$  组成十四面体的网格表示为 5(12)6(2). 在纯  $H_2$  水合物中, 单个  $H_2$  被置于小笼子中央, 4 个  $H_2$  围绕大笼子中央分布(见图 1(a)). 在  $H_2 + THF$  水合物中, THF 置于大笼子的中央, 如图 1(b) 所示.

$H_2 + TBAB$  半笼型水合物和  $H_2 + TiAAB$  半笼型水合物有着共同的结构和物理性质. 它们的单晶体中包含 2 个 TBAB 或 TiAAB 分子, 6 个  $H_2$  分子和 76 个  $H_2O$  分子, 它们的水合物簇包含氢键  $H_2O$  网格. 晶体单元中包含 6 个 5(12), 4 个 5(12)6(2) 和 4 个 5(12)6(3). 单个  $H_2$  置于小笼子 5(12) 的中央, TBAB 置于由 2 个 5(12)6(2) 和 2 个 5(12)6(3) 组成的大笼子中央, 如图 1(c) 和(d) 所示.

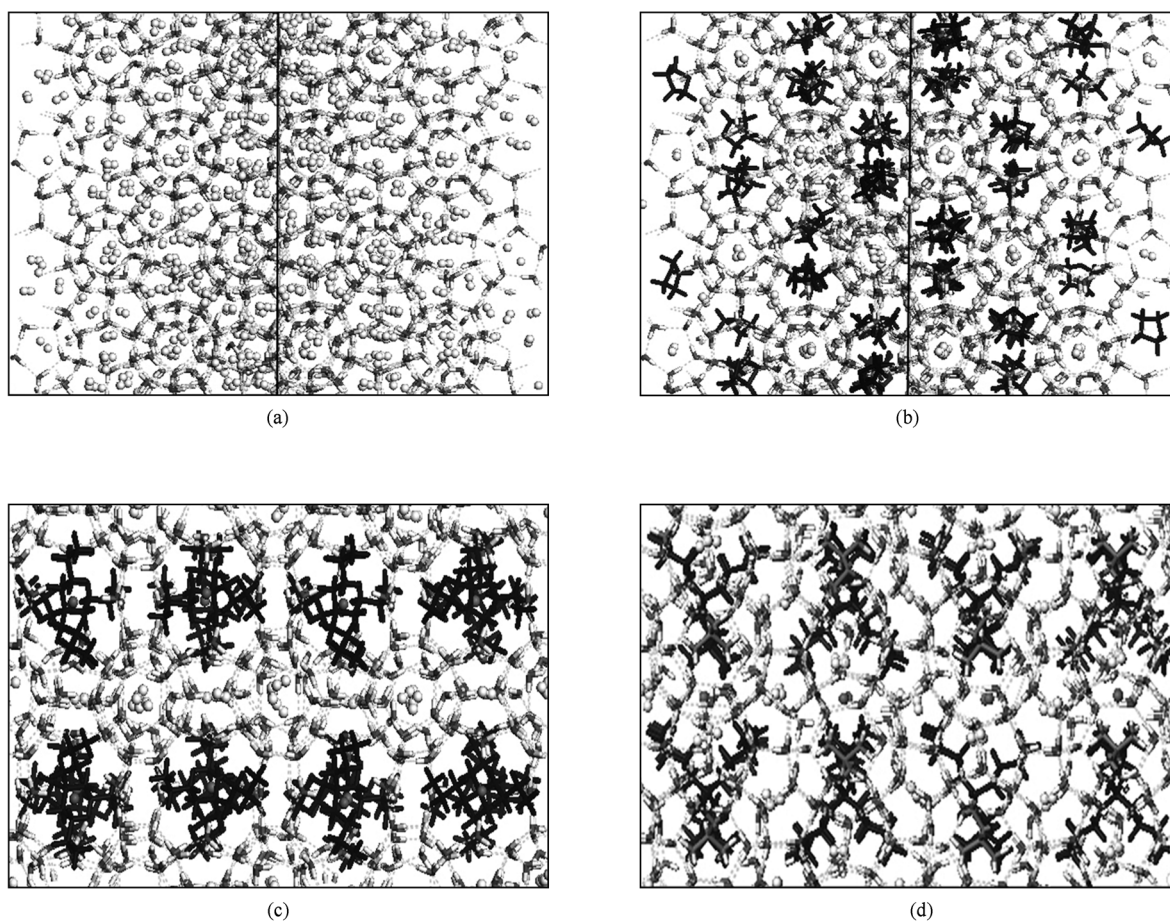


图 1 稳定的  $H_2$  水合物结构 灰色棒表示  $H_2O$  分子, 白色小球表示  $H_2$  分子, 黑色棒表示客体分子 (THF, TBAB, TiAAB), 黑色虚线表示氢键. (a) 纯  $H_2$  的 S II 水合物 (1 1 1) 晶面, (b)  $H_2 + THF$  的 S II 水合物 (1 1 1) 晶面, (c)  $H_2 + TBAB$  半笼型水合物 (0 0 1) 晶面, (d)  $H_2 + TiAAB$  半笼型水合物 (0 0 1) 晶面

图 2 所示为  $H_2$  水合物中  $H_2O$ ,  $H_2$ , THF, TBAB, TiAAB 分子在  $z$  方向上的密度分布. 分子  $m$  在  $z$  方向的密度分布定义如下:

$$L_x L_y \int_{-L_z/2}^{L_z/2} \rho_m(z) dz = N_m,$$

其中  $\rho_m(z)$  为分子  $m$  在  $z$  处的密度,  $N_m$  是模拟盒子中分子  $m$  的分子数,  $L_x, L_y$  和  $L_z$  是盒子分别在  $x, y$

和  $z$  方向的尺寸. 为便于观察, 图 2(a) 仅显示半个盒子的密度分布, 从中可以看出  $H_2$  水合物和  $H_2 + THF$  水合物体系中  $H_2O$  高密度峰和低密度峰交替出现. 这显示出在 S II 水合物中  $H_2O$  明显的重复结构. 同样,  $H_2$  和 THF 密度分布有一个周期性的密度峰出现.  $H_2 + TBAB$  半笼型水合物的笼子规律地沿着  $z$  方向分布, 因此低密度的  $H_2$  分布与  $H_2O$  密

度的峰谷分布一致,高密度的  $H_2$  分布与  $H_2O$  密度的峰高分布一致(见图2(b)). TBAB 的峰与  $H_2O$  密度的峰谷分布一致. 在  $H_2 + TBAB$  半笼型水合物中,  $H_2$  置于笼子中央,因此  $H_2$  的峰规律地出现在高密

度和低密度的  $H_2O$  峰处.  $H_2 + TiAAB$  半笼型水合物的  $H_2O$  峰与  $H_2 + TBAB$  半笼型水合物不同,从图2(c)可以看出,  $H_2$  和 TBAB 的峰与高密度的  $H_2O$  峰一致.

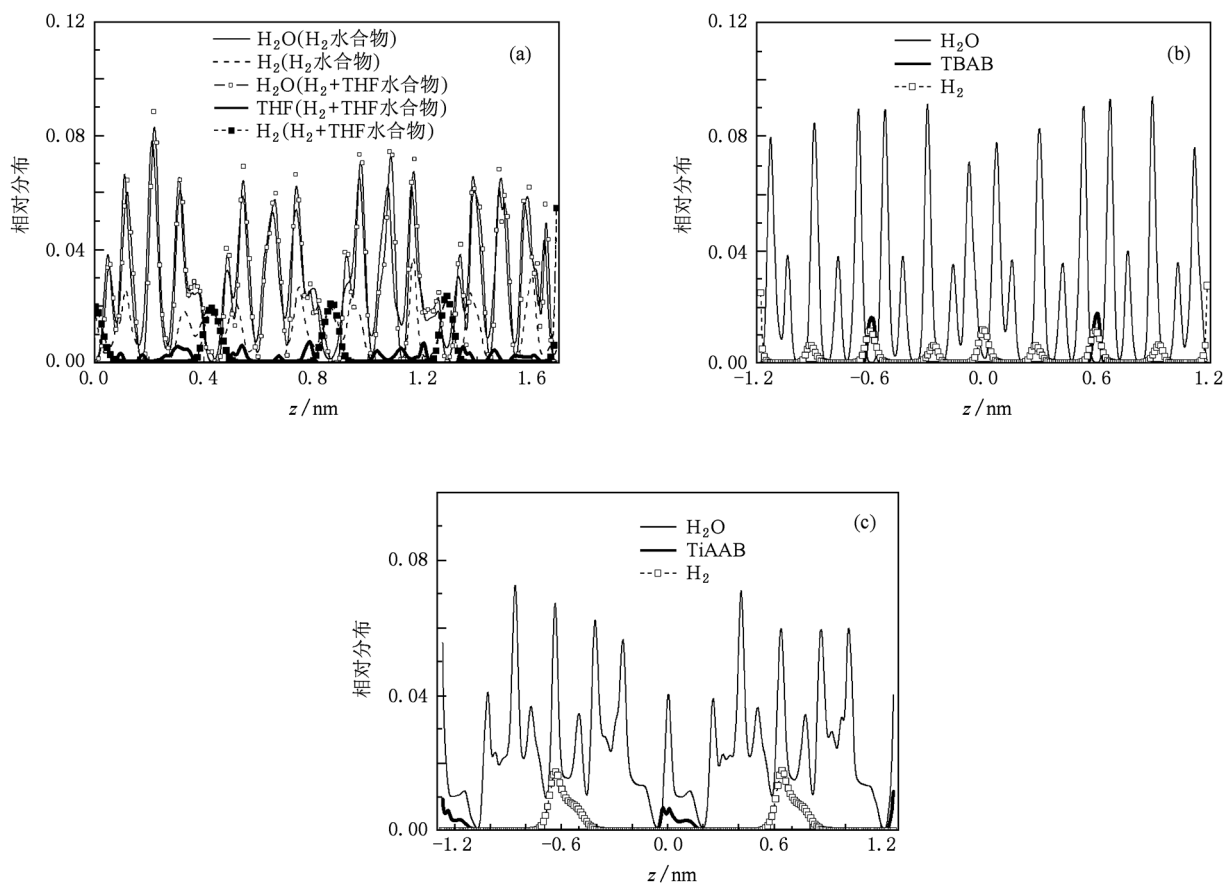


图2 水合物中分子在  $z$  方向的密度分布 (a) 纯  $H_2$  水合物和  $H_2 + THF$  水合物, (b)  $H_2 + TBAB$  半笼型水合物, (c)  $H_2 + TiAAB$  半笼型水合物

### 3.2. 客体与笼子间的稳定能

图3所示为纯  $H_2$  水合物,  $H_2 + THF$  水合物,  $H_2 + TBAB$  半笼型水合物和  $H_2 + TiAAB$  半笼型水合物的笼子结构. 图3(a)–(d)所示为纯  $H_2$  的 S II 水合物和  $H_2 + THF$  的 S II 水合物中的小笼子5(12), 大笼子5(12)6(2)和客体分子( $H_2$ , THF)的结构. 图3(e)和(f)中,  $H_2$  置于5(12)中央, TABA 的四个丁基容纳在2个5(12)6(2)和2个5(12)6(3)中, 并且部分笼子结构被破坏.  $Br^-$  与  $H_2O$  中的 H 形成氢键. 同样  $H_2$  占据5(12), TiAAB 的四个异戊基置于2个5(12)6(2)和2个5(12)6(3)中, 笼子包含  $Br^-$  和  $H_2O$  中的 H 形成的氢键, 如图3(g)和(h)

所示.

稳定的水合物结构包含由水网格构成的氢键和客体与笼子间的 van der Waals 相互作用. 因此客体与笼子间的稳定能对于稳定水合物是十分重要的. 稳定能  $\Delta E_{GH}$  定义如下<sup>[25]</sup>:

$$\Delta E_{GH} = E_{GH-cavity} - \sum_n (E_{H_2O})_n - E_{guest},$$

其中  $E_{GH-cavity}$  为客体分子所占笼子的总能量,  $E_{H_2O}$  为客体分子所占笼子中水的能量,  $E_{guest}$  为客体分子所占笼子中客体分子的能量.

表3列出模拟体系的客体与笼子间的稳定能. 由表3可知;  $\Delta E_{GH}$  均为负值, 但大笼子的  $\Delta E_{GH}$  绝对值比小笼子的  $\Delta E_{GH}$  绝对值大, 这意味着大笼子稳定性高于小笼子, 大笼子在水合物稳定性上起着重要

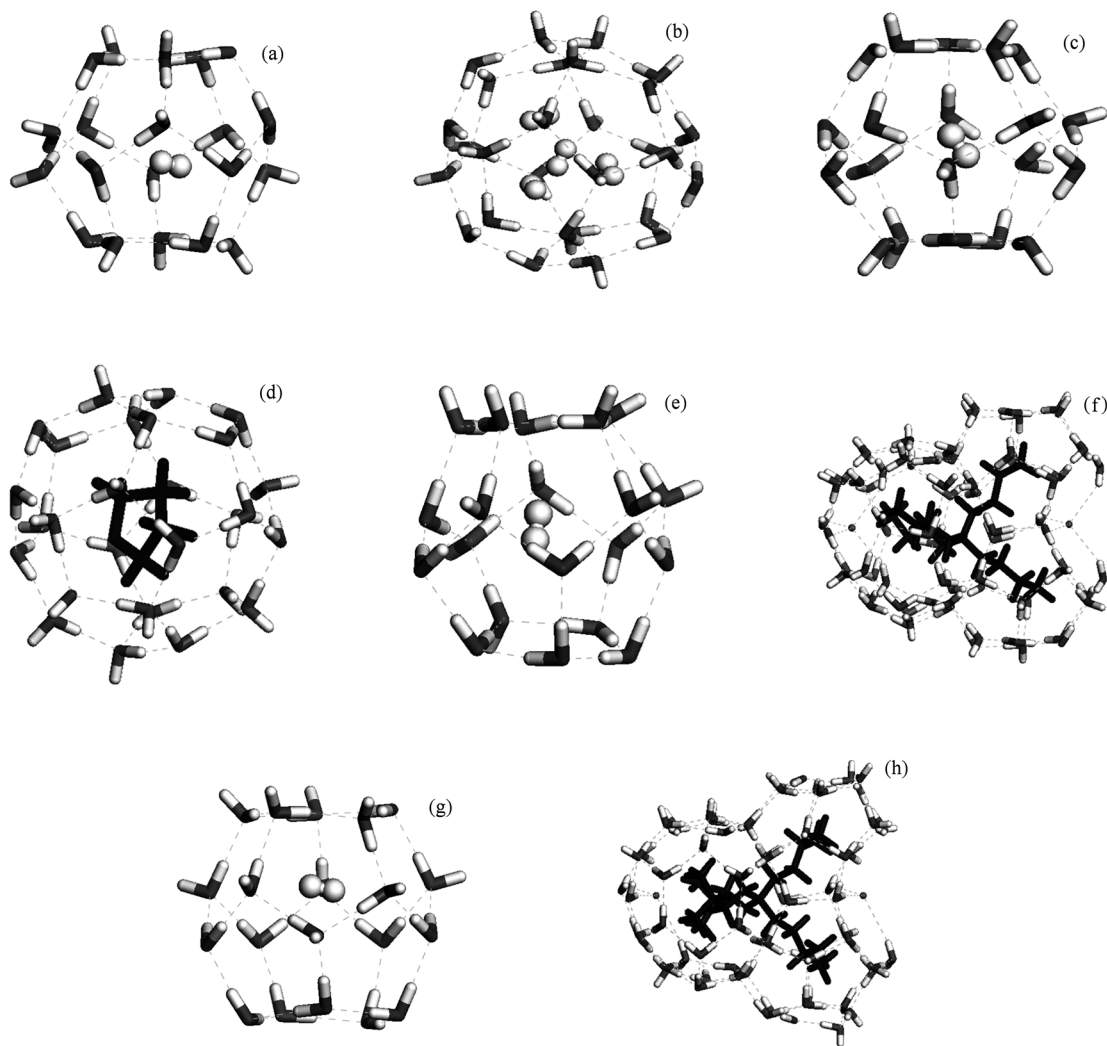


图3 水合物的笼子结构示意图 (a)纯  $H_2$  水合物的小笼子 5(12), (b)纯  $H_2$  水合物的大笼子 5(12)6(2), (c)  $H_2$  + THF 水合物的小笼子 5(12), (d)  $H_2$  + THF 水合物的大笼子 5(12)6(2), (e)  $H_2$  + TBAB 半笼型水合物的小笼子 5(12), (f)  $H_2$  + TBAB 半笼型水合物的大笼子 5(12)6(2) + 5(12)6(3), (g)  $H_2$  + TiAAB 半笼型水合物的小笼子 5(12), (h)  $H_2$  + TiAAB 半笼型水合物的大笼子 5(12)6(2) + 5(12)6(3)

表3 客体与笼子之间的稳定能

$H_2$ 水合物	S II- $H_2$	S II- $H_2$ + THF	TBAB + $H_2$	TiAAB + $H_2$
小笼子的 $\Delta E_{GH}/kJ \cdot mol^{-1}$	-6.61	-6.98	-7.47	-7.55
大笼子的 $\Delta E_{GH}/kJ \cdot mol^{-1}$	-19.76	-51.54	-211.49	-233.61

作用. 在 S II 水合物体系, 大客体分子 THF 进入大笼子比纯  $H_2$  进入大笼子更稳定. 同时  $H_2$  + THF 体系中小笼子的  $\Delta E_{GH}$  绝对值比纯  $H_2$  水合物小笼子的  $\Delta E_{GH}$  绝对值稍大, 因此 THF 能促进  $H_2$  水合物稳定性, 使  $H_2$  能保持低压稳定存储. THF 作为  $H_2$  储存材料的促进剂能促进  $H_2$  水合物的形成, 此结果与实验研究的结果<sup>[4, 11-16]</sup> 相同.

对比不同客体在大笼子中的  $\Delta E_{GH}$  值, 可以发现从小到大的顺序依次为 TiAAB, TBAB, THF,  $H_2$ , 这

表明半笼型水合物的稳定性比 S II 水合物强. 在半笼型水合物中, TiAAB 或 TBAB 不仅占据大笼子, 而且与  $H_2O$  中的 H 形成氢键一起参与笼子的构建, 因此形成的半笼型水合物结构更稳定, 促进  $H_2$  水合物生成效果更好. 实验数据表明, 与纯  $H_2$  水合物和  $H_2$  + THF 水合物相比,  $H_2$  + TBAB 半笼型水合物具有低压稳定性. 稳定的纯  $H_2$  水合物在常温下需要超过 200 MPa 的压力, 而  $H_2$  + THF 水合物在室温 (293 K) 下所需压力仅为 100 MPa.  $H_2$

+ TBAB 半笼型水合物更稳定,在大气压下其温度约为 286 K<sup>[23]</sup>.

如图 4 所示, TiAAB 包含四个异戊基, 其对称性高于 TBAB 的丁基, 因此 TiAA 阳离子比 TBA 阳离子在大笼子中的稳定性更强. 于是, TiAAB 促进 H<sub>2</sub> 水合物的能力也高于 TBAB. 在大笼子中 TiAAB 半笼型水合物的  $\Delta E_{\text{GH}}$  绝对值最大, 因此 H<sub>2</sub> + TiAAB 半笼型水合物结构最稳定. MD 模拟结果表明 TiAAB 在低压下能稳定地促进 H<sub>2</sub> 水合物形成, 因而 TiAAB 有可能成为一种新型的水合物促进剂.

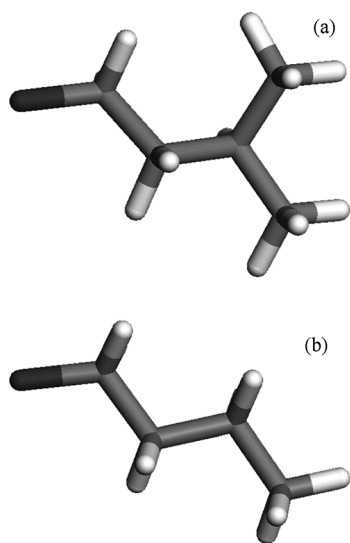


图 4 TiAAB 和 TBAB 基团 灰色表示 C 原子, 白色表示 H 原子, 黑色表示 N 原子. (a) TiAAB 的异戊基, (b) TBAB 的丁基

## 4. 结 论

在 234 K 和 220 MPa 条件下, 通过 MD 模拟研究了纯 H<sub>2</sub> 水合物、H<sub>2</sub> + THF 水合物、H<sub>2</sub> + TBAB 和 H<sub>2</sub> + TiAAB 半笼型水合物的稳定结构及微观性质. 系统分析了 H<sub>2</sub> 水合物的稳定结构以及 H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, THF, TBAB, TiAAB 分子在  $z$  方向的密度分布. 对客体和笼子间的稳定能  $\Delta E_{\text{GH}}$ , 分析发现大笼子的  $\Delta E_{\text{GH}}$  绝对值比小笼子的  $\Delta E_{\text{GH}}$  绝对值更大, 这意味大笼子比小笼子更稳定, 在水合物稳定性中起到了主要作用. 同理, 研究得出 THF 能促进 H<sub>2</sub> 水合物稳定, 使 H<sub>2</sub> 能保持在低压状态下稳定存储, MD 模拟结果解释了 H<sub>2</sub> 水合物生成的促进机理, 这将有助于设计和研发新型的储氢材料.

对比不同客体在大笼子中的  $\Delta E_{\text{GH}}$  值, 发现从小到大顺序依次为 TiAAB, TBAB, THF, H<sub>2</sub>, 这说明半笼型水合物的稳定性比 S II 水合物强. TiAAB 的异戊基比 TBAB 的丁基对称性强, 因此大笼子中 TiAA 阳离子比 TBA 阳离子更稳定. 研究表明, TiAAB 促进 H<sub>2</sub> 水合物的能力也高于 TBAB, TiAAB 半笼型水合物结构最为稳定. TiAAB 作为一种水合物新型促进剂和新型储氢材料, MD 模拟为此提供了理论依据, 其有效性将在后续的实验和理论研究中加以验证.

- [1] Zhou J, Wang Q, Sun Q, Jena P, Chen X S 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 2801
- [2] Ramirez-Cuesta A J, Jones M O, David W I F 2009 *Mater. Today* **12** 54
- [3] Mao W L, Mao H, Goncharov A F, Stuzhkin V V, Guo Q, Hu J, Shu J, Hemley R J, Somayazulu M, Zhao Y 2002 *Science* **297** 2247
- [4] Florusse L J, Peters C J, Schoonman J, Hester K C, Koh C A, Dec S F, Marsh K N, Sloan E D 2004 *Science* **306** 469
- [5] Lokshin K A, Zhao Y, He D, Mao W L, Mao H, Hemley R J, Lobanov M V, Greenblatt M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 125503
- [6] Hester K C, Strobel T A, Sloan E D, Koh C A, Huq A, Schultz A J 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 14024
- [7] Strobel T A, Taylor C J, Hester K C, Dec S F, Koh C A, Miller K T, Sloan E D 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 17121
- [8] Dyadin Y A, Larionov E G, Manakov A Y, Zhurko F V, Aladko E Y, Mikina T V, Komarov V Y 1999 *Mendeleev Commun.* **5** 209
- [9] Patchkovskii S, Tse J S 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 14645
- [10] Mao W L, Mao H K 2004 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101** 708
- [11] Lee H, Lee J W, Kim D Y, Park J, Seo Y T, Zeng H, Moudrakovski I L, Ratcliffe C I, Ripmeester J A 2005 *Nature* **434** 743
- [12] Anderson R, Chapoy A, Tohid B 2007 *Langmuir* **23** 3440
- [13] Hashimoto S, Sugahara T, Sato H, Ohgaki K 2007 *J. Chem. Eng. Data* **52** 517
- [14] Talyzin A 2008 *Int. J. Hydrogen Ener.* **33** 111
- [15] Sugahara T, Haag J C, Prasad P S R, Warntjes A A, Sloan E D, Sum A K, Koh C A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 14616
- [16] Komatsu H, Yoshioka H, Ota M, Sato Y, Watanabe M, Smith R L, Peters C J 2010 *J. Chem. Eng. Data* **55** 2214

- [17] Strobel T A, Kim Y, Andrews G S, Ferrell J R, Koh C A, Herring A M, Sloan E D 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14975
- [18] Shin K, Kim Y, Strobel T A, Prasad P S R, Sugahara T, Lee H, Sloan E D, Sum A K, Koh C 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 6415
- [19] Lin Y, Mao W L, Mao H K 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 8113
- [20] Shimada W, Shiro M, Kondo H, Takeya S, Oyama H, Ebinuma T, Narita H 2005 *Acta Crystallogr. C* **61** O65
- [21] Hashimoto S, Murayama S, Sugahara T, Sato H, Ohgaki K 2006 *Chem. Eng. Sci.* **61** 7884
- [22] Hashimoto S, Sugahara T, Moritoki M, Sato H, Ohgaki K 2008 *Chem. Eng. Sci.* **63** 1092
- [23] Chapoy A, Anderson R, Tohidi B 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 746
- [24] Sakamoto J, Hashimoto S, Tsuda T, Sugahara T, Inoue Y, Ohgaki K 2008 *Chem. Eng. Sci.* **63** 5789
- [25] Geng C Y, Wen H, Zhou H 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 5463
- [26] Nada H 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 16526
- [27] Vatamanu J, Kusalik P G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 15896
- [28] Zhang J, Hawtin R W, Yang Y, Nakagava E, Tivero M, Choi S K, Rodger P M 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 10608
- [29] Yang Y H, Dong S L, Wang L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 270
- [30] Yan K F, Li X S, Chen Z Y, Li G, Li Z B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6727 (in Chinese) [颜克凤、李小森、陈朝阳、李刚、李志宝 2007 物理学报 **56** 6727]
- [31] Freer E M, Sloan E D 2000 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **912** 651
- [32] Storr M T, Taylor P C, Monfort J P, Rodge P M 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1569
- [33] Yan K F, Mi J G, Zhong C L 2006 *Acta Chim. Sin.* **64** 223 (in Chinese) [颜克凤、密建国、仲崇立 2006 化学学报 **64** 223]
- [34] Kirchner M T, Boese R, Billups W E, Norman L R 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 9407
- [35] Feil D, Jeffrey G A 1961 *J. Chem. Phys.* **35** 1863
- [36] Alavi S, Ripmeester J A, Klug D D 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 024507
- [37] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [38] Bernal J D, Fowler R H 1933 *J. Chem. Phys.* **1** 515
- [39] Papadimitriou N I, Tsimpanogiannis I N, Peters C J, Papaioannou A T, Stubos A K 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 14206
- [40] Chandrasekhar J, Jorgensen W L 1982 *J. Chem. Phys.* **77** 5073
- [41] Lindahl E, Hess B, van der Spoel D 2001 *J. Mol. Model.* **7**(8) 306
- [42] Oberbrodthage J 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 129
- [43] Smith W, Yong C W, Rodger P M 2002 *Mol. Simul.* **28** 385
- [44] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press) p156
- [45] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [46] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695

# Molecular dynamics simulation of promotion mechanism of store hydrogen of clathrate hydrate \*

Yan Ke-Feng<sup>1)2)</sup> Li Xiao-Sen<sup>1)†</sup> Sun Li-Hua<sup>3)</sup> Chen Zhao-Yang<sup>1)</sup> Xia Zhi-Ming<sup>1)</sup>

1) (Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Guangzhou Center for Gas Hydrate Research,

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

2) (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Hulunbeir Vocational and Technology College, Hulunbeir 021008, China)

(Received 7 March 2011; revised manuscript received 27 June 2011)

## Abstract

Molecular dynamics (MD) simulation is used to study the promotion mechanism of store hydrogen via the hydrate formation. The stable structures and the microcosmic properties of pure  $H_2$  hydrate,  $H_2$  + tetrahydrofuran (THF) hydrate,  $H_2$  + tetra-n-butylammonium bromide (TBAB) and  $H_2$  + tetraisoamylammonium bromide (TiAAB) semiclathrate hydrates are investigated systematically. The stabilization energy,  $\Delta E_{GH}$ , between guest and cavity is calculated. It is shown that the large cavity of hydrate plays a main role of stabilizing hydrate. THF in large cavity can promote the stabilization of hydrogen hydrate and reduce the pressure of formation hydrogen hydrate, which are the same as the experimental results. Compared with the  $\Delta E_{GH}$  between guest and large cavity, the results are in the order of increase as TiAAB, TBAB, THF,  $H_2$ . It is concluded that the stability of semiclathrate hydrate is better than the structure II hydrate, and  $H_2$  + TiAAB semiclathrate hydrate is stable. MD simulation provides helpful information for future TiAAB semiclathrate as a new promoter of forming hydrate and a new hydrogen storage material.

**Keywords:** hydrogen clathrate hydrate, molecular dynamics simulation, hydrogen storage, semiclathrate hydrate

**PACS:** 88.30.R - , 82.20.Wt

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51076155, 51004089, 21106144), the National Natural Science Foundation of China and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. U0733003), and the Science and Technology Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2009B050600006).

† Corresponding author. E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn