

物理所新型笼型水合物高压研制取得系列进展

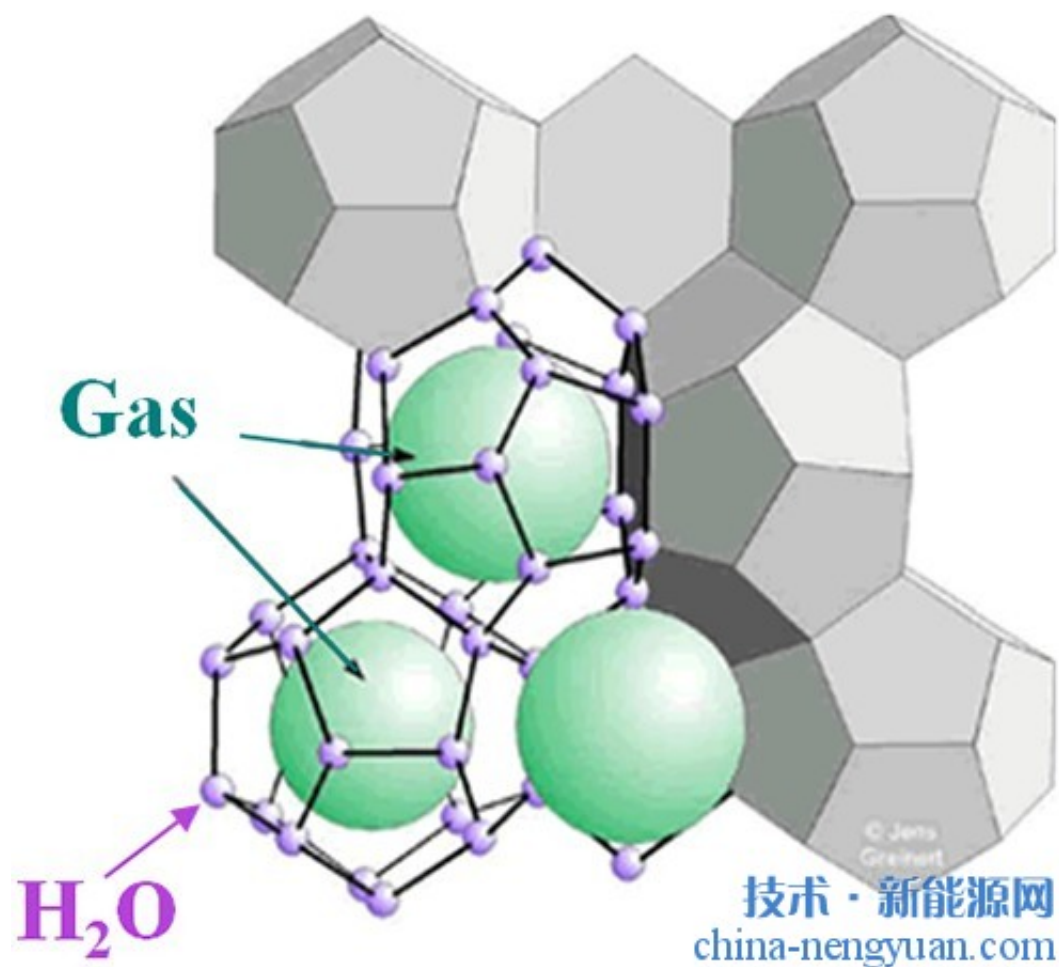


图1：笼形水合物结构示意图

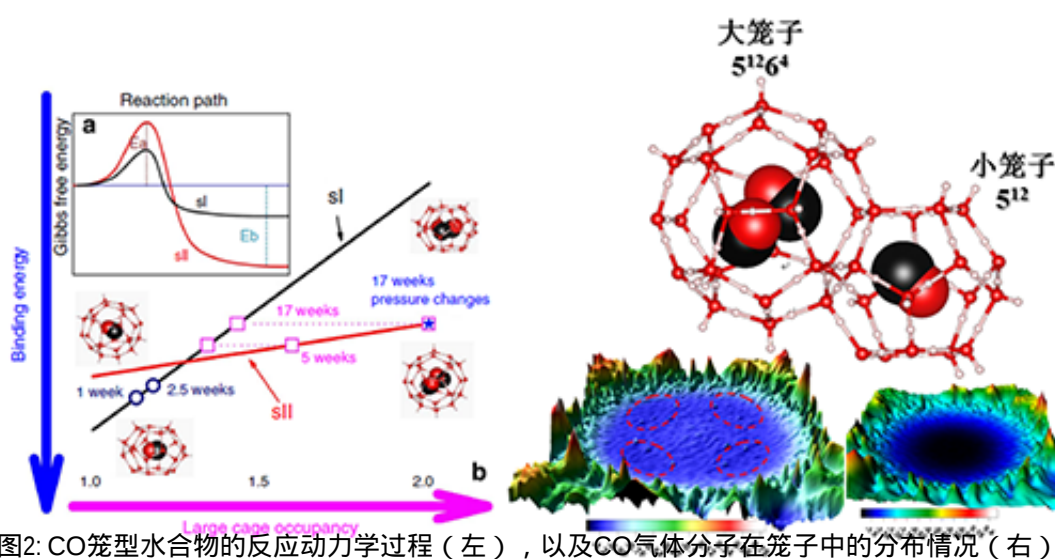


图2: CO笼型水合物的反应动力学过程（左），以及CO气体分子在笼子中的分布情况（右）

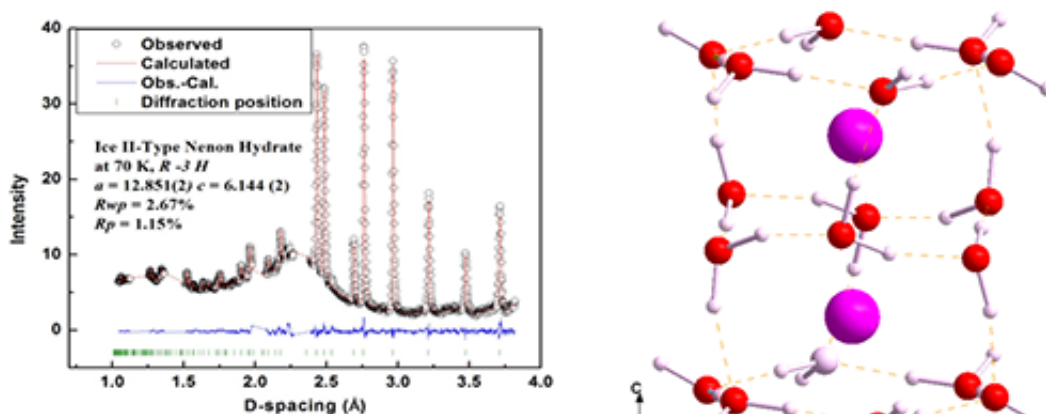


图3: 新型Ice-II型结构的Ne水合物的中子衍射谱图(左), 及其具体的结构(右)

随着国民经济的快速发展, 开发新能源特别是具有洁净环保能源理念的新能源成为建设可持续发展社会的迫切需要, 笼型水合物在新型清洁能源开发、储存和温室气体减排上具有巨大的应用前景。

笼形水合物是在一定的温度、压力、气体饱和度、水盐度等条件下由水(冰)和气体分子反应生成类冰的、具有笼形结构的固态化合物。其结构示意图如图1所示。目前, 人们在海底以及冻土层发现了巨大的天然气水合物储量。据保守统计, 天然气水合物(可燃冰)中贮存的天然气总量约为其它化石燃料储量总和的两倍, 是21世纪具有良好前景的后续能源。因此, 对笼型水合物的研究对于解决能源和环境问题有着非常实际且紧迫的意义。

然而, 由于笼形水合物形成、存在于苛刻的极端环境(高压、低温), 主要由H、O、C等轻元素组成, 人们很难利用常规的表征手段去研究其基本物理化学性质。多种水合物的基本结构和构效关系还没有定论, 水合物的形成、分解反应过程基本还没有统一的动力学模型。针对上述问题, 中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家实验室(筹)极端条件物理重点实验室于晓辉副研究员、朱金龙副研究员、靳常青研究员以及物理所“千人计划”、美国内华达大学赵予生教授开展了新型水合物研制和表征研究。近期, 利用高压、低温原位中子衍射实验, 对极性一氧化碳气体笼型水合物、小分子氖气笼型水合物进行了研究, 得到了一系列的重要成果。

研究人员发现, CO笼型水合物有着非常独特的反应动力学, 其结构的变化是随着CO气体分子在水笼子中的填充从SI型逐步过渡到SII型的, 如图2所示, 并且CO气体分子在笼子中的分布由于受到水笼子的作用, 处于离心的状态, 这主要是由CO的极性所引起的, 在笼型水合体系中是非常独特的。当CO气体分子最终稳定在SII型结构时, 其大笼子(51264)中容纳了2个CO气体分子, 小笼子(512)中容纳了1个CO气体分子。另外, 整个笼型水合物的合成耗时近4个月, 即对应了一个非常慢的反应动力学过程。

除了传统的SI、SII型的水合物, 研究人员还利用气体高压对新型结构水合物进行了探索, 图3为他们将Ne气体加压到5千大气压得到的水合物的情况。他们发现, 在这一条件下, 水合物形成的不再是传统的立方结构, 而是冰的二型结构, 即II型冰在高压环境下本身具有了可储存气体的特性。这种Ice-II型水合物的笼子本身不会由于气体分子的释放而坍塌, Ne气体可通过冰中的通道进入或离开, 保持平衡状态。另外, 这种水合物的合成对应了非常快的反应动力学~10min, 这可能是由于Ne气体分子小, 因而更容易通过冰晶体中的缺陷中进入晶体内部。

相关结果分别发表在近期的Nature Communications (5, 4128 (2014)), 以及《美国国家科学院院刊》(PNAS 111, 10456 (2014))上。

此项工作得到了国家自然科学基金委和中国科学院能源Cluster计划的资助。

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/66060.html>