

笼形水合物的科学与技术研究以及在能源和环境领域中的应用*

赵予生^{1 3 †} 徐洪武¹ 于晓辉^{1 2} 靳常青²

(1 美国 洛斯·阿拉莫斯 国家实验室)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(3 北京大学工学院 北京 100871)

摘 要 能源与环境是人们越来越关注的问题,而笼形水合物同时在这两方面展示出了巨大的应用前景 (1) 在广阔的海底大陆架中蕴藏着大量的以甲烷为主体的笼型水合物——天然气可燃冰 (2) 将大气中日益增多的二氧化碳装入笼型水分子中并沉于海底以降减温室效应 (3) 氢气可燃冰作为一种清洁的能源载体具有很高的能量密度、可重复再生、可快速充氢 (4) 利用笼形水合物的形成过程,可以有效地分离气体、降低能耗、减轻污染. 虽然笼形水合物在工程应用以及科学研究中有着重要的价值,但其晶体结构,成键机制,温压相图,热化学与力学稳定性,合成与分解的反应动力学,声学弹性,与海底沉积的反应,以及扩散和输运性质等都有待深入的研究. 目前,科学家已经研发或者正在探讨将高压和低温装置与中子衍射技术以及激光光谱、热学测量、超声技术等有机的结合在一起,从而能够进行一系列的实验研究来解决诸多的基本科学问题. 高压及低温环境下的中子衍射装置在氢气、甲烷以及二氧化碳气体水合物体系研究中显示了巨大的优势,并且在确定水合物晶体结构,气体分子在水合物笼格中的占据情况,以及气体分子在笼格中的分布状态等方面取得了巨大的进展.

关键词 笼形水合物, 高压, 低温, 中子衍射, 晶体结构, 能源与环境研究

Clathrate hydrate science and technology with energy and environmental applications

ZHAO Yu-Sheng^{1 3 †} XU Hong-Wu¹ Yu Xiao-Hui^{1 2} JIN Chang-Qing²

(1 LANSCE - Lujan Center, Los Alamos National Laboratory, U. S. A)

(2 Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

(3 College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Energy and environment concerns are becoming more and more urgent for the existence and progress of human society. Clathrate hydrates hold great promise in a number of aspects : (1) vast methane hydrate deposits have been found in the continental shelf around the world ; (2) oceanic sequestration of CO₂ may be a feasible approach to reduce the greenhouse effect ; (3) hydrogen clathrate hydrates of high energy density are readily rechargeable ; (4) clathrate hydrate processing is a very effective way for gas separation and is great for energy saving and emission reduction. Despite the engineering and scientific importance of clathrate hydrates in energy resources and environmental aspects , much remains to be learned about their crystal structures , molecular bonding mechanisms , P - T phase diagrams , formation/decomposition kinetics , thermodynamic and mechanical stabilities , and acoustic (seismic) elasticity. Recent experimental studies of H₂ , CH₄ , and CO₂ clathrate hydrates have been integrating neutron diffraction , laser spectroscopy , thermal analysis , and ultrasonic experiments at moderate (1 to 100 MPa) to high (0.1 to 1 GPa) pressures , and great progress has been made in the studies of their crystal

* 国家自然科学基金(批准号 :10820101049)资助项目

2008 - 11 - 17 收到初稿 2008 - 12 - 19 修回

† 通讯联系人. Email yzhao2005@ gmail. com

structure, occupation of gas molecules in the hydrate cages, as well as their temperature-pressure phase diagrams.

Keywords clathrate hydrate, high pressure, low temperature, neutron diffraction, crystal structure, energy and environment studies

1 引言

笼形水合物(clathrate hydrate)是在一定的温度、压力、气体饱和度、水盐度、PH 值等条件下由水(冰)和气体分子反应生成的类冰的、具有笼形结构的固态化合物. 它可用 $M \cdot nH_2O$ 来表示, M 代表水合物中的气体分子, n 为水合指数(也就是水分子数).

笼形水合物有着重要的科学和应用价值. 首先以甲烷为主要气体成分的天燃气水合物(可燃冰)在世界范围内广泛存在, 这一点已得到广大研究者的公认. 人们估计全球的深海及冻土内甲烷水合物的储量在 10^{19} 立方米左右, 而其蕴含的能量是所有天然气、石油、煤以及森林能源总和的两倍. 因此, 可以预见可燃冰将是人们最主要的潜在能源之一. 但是沉积于大洋底部的可燃冰能源处在一种十分敏感的平衡状态; 稍许的地质及气候扰动(如矿床开采、减压或升温)就会使其分解为甲烷气体和水. 一旦海底的可燃冰受到扰动分解为甲烷和水, 那么扩散到大气中的甲烷气体将急剧加重温室效应, 使全球气候变暖进一步恶化.

在石油和天然气工业中, 对天然气水合物的研究, 可以帮助人们解决输气管道和深海油井在严寒及高压条件下形成固态水合物而造成管道及井口堵塞的问题. 另一方面, 笼形水合物在一定温压条件下形成, 可以有效地应用在能耗很高的气体分离过程中. 尤其是, 由于 CO_2 水合物和 H_2 水合物形成的温度和压力条件不同, 水合物技术对于分离合成煤气流中的氢气和二氧化碳是十分有效的.

同时, 以水合物的形式存储气体是很有效率的. 通常情况下, $1m^3$ 典型的固体水合物在标准温度和气压条件下可以释放出大约 $160m^3$ 的气体. 氢作为一种清洁能源的载体, 具有稳定、易搬运和使用方便的优点, 因此它是一种有巨大潜力的、可取代石油产品的新能源载体. 然而, 储存是氢作为新能源的一个重大技术挑战. 用氢气水合物的形式储存氢气不但会有较高的储氢效率而且其原料(水或冰)也十分容易获得. 另外, 储存的温度也在液氮温区以上, 而

且由于氢气水合物中的氢分子是通过氢键形式与水分子结合的, 并不需要形成化学键, 所以释放并从而利用氢气也容易得多.

在环境方面, 由于 CO_2 水合物具有较高的力学稳定性和比 CH_4 水合物好的热力学稳定性, 人们越来越多的兴趣是直接利用 CO_2 取代出天然气水合物中的 CH_4 , 以获取能源, 并将 CO_2 以水合物的形式封存于海底, 从而缓解日益严重的温室效应. 但是人们对于 CH_4 和 CO_2 笼型水合物的性质还需进一步研究, 尤其是对相关混合相的基本热力学性质, 在不同压力和温度下的稳定性, 合成及分解反应动力学以及在含盐海水中与沉积物相互作用等问题都有待进一步的探索解决.

2 笼形水合物的结构

至今为止, 已发现笼形水合物具有三种结构(如图 1 所示): SI, SII 和 SH 型^[1]. 这三种结构的天然气水合物是由 5 种结构基元组成的, 即为不同的多面体笼格. 图 1(a)中多面体顶点的位置是氧原子, 边代表氢键, 5^{12} 即为由 12 个五边形组成的多面体, 而 $5^{12}6^4$ 为由 12 个五边形和 4 个六边形组成的多面体, 其他类推. 图 1(b)中给出了多面体笼格内切球的半径以及单胞中所含水分子的个数. 在中等压力下, 笼型化合物所形成的结构是可以预知的, 它们所能形成的结构基本上是由笼格中心所储存的气体分子大小所决定. 通常情况下, 能够形成天然气水合物的气体分子的半径在 0.35—0.75 nm 范围内. 不过一些小分子如氢气和氦气等可以通过多个分子占据一个笼格的方式来形成水合物. 如氮气分子可以成双占据 $5^{12}6^2$ 或者 $5^{12}6^4$ 笼格, 从而形成 SI 和 SII 水合物. SI 型水合物是在中等压力下包含小分子所形成的具有简单立方结构的晶体, SII 是包含一些比乙烷大比戊烷小的分子而形成的类似于金刚石面心立方结构的晶体, SH 则是包含类似于石油的大分子组成的六方结构. 通常情况下, SH 型水合物晶体含有多种气体成分或仅存在于超高压($> GPa$)状态下. 在所有的结构中, 气体分子均是以物理的方式被捕获在笼形水分子骨架之中的.

3 高压低温中子衍射

与传统的 X 射线衍射相比 ,中子衍射对氢和其他轻元素更为敏感.这是因为与 X 射线衍射不同 ,各元素中子散射的能力并不随其原子序数而变化.另外 ,中子比 X 射线具有更强的穿透能力 ,所以它对在特殊环境下材料的测试和研究非常有利.这些特殊环境包括高压反应釜、磁场、低温装置、高温炉以及在各种气氛下.因此 ,中子衍射与各种变温变压装置相结合提供了研究笼状水合物的最佳方法.近年来 ,我们在洛斯·阿拉莫斯中子衍射中心成功地研制了一种专用于流体和气体研究的高温高压反应釜.该装置与中子衍射相配合 ,使我们进行原位、实

时中子衍射的高精度研究成为可能.这一高压低温反应釜是由金属铝合金制成 ,因为铝具有较小的中子散射截面和较高的抗张强度.该反应釜能容纳 5cm^3 的样品 ,承受 700MPa 的压力并能被降到 20K 的温度.实验是在 HIPPO(high pressure preferred orientation) 中子射线站上完成. HIPPO 能提供比较大的散射矢量范围($0.13\text{--}52.4\text{\AA}^{-1}$)和在不同的衍射角度很高的粒子计数能力.图 2 为高压低温中子衍射装置的示意图^[2].中国目前正在建设先进研究反应堆(CARR ,2009 年运行)和散裂中子源(CSNS ,2015 年运行).我们研制的高压低温装置可同样适用于这两个中子源 ,从而为未来的笼形水合物以及其他材料的研究提供了良好的场所.

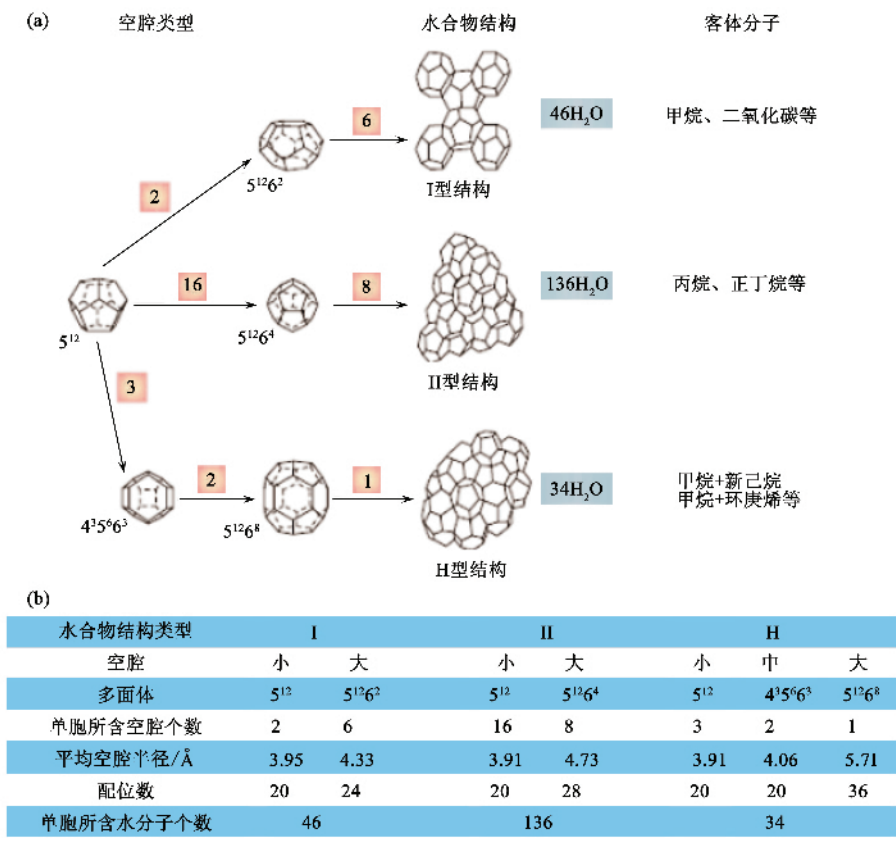


图 1 (a)SI ,II 和 SH 笼形水合物的结构示意图 ,其中 5^{12} 为由 12 个五边形所组成的笼格 , $5^{12}6^4$ 为由 12 个五边形和 4 个六边形组成的多面体. SI 型水合物的单胞是由 2 个 5^{12} 和 6 个 $5^{12}6^2$ 多面体组成的 ,单胞中共含有 46 个 H_2O 分子 ,它能容纳甲烷、乙烷和二氧化碳等小分子. II 型单胞是由 16 个 5^{12} 和 8 个 $5^{12}6^2$ 多面体组成的 ,单胞中共含有 136 个 H_2O 分子 ; (b)各种多面体笼格内切球的半径 ,即所能装入的分子的半径不能比这个半径大(引自文献 [1])

4 甲烷水合物体系

人们对甲烷水合物体系的研究有着漫长历史.通常情况下甲烷水合物形成的是 SI 型结构. 2000

年 ,Hisako Hirai 通过同步辐射 X 射线衍射实验与理论计算的研究^[3] ,对甲烷分子的占据情况给出了比较明确的答案 :在 0.2—0.7 GPa 的压力范围内 ,大小笼格中各有一个甲烷分子 ,但随着压力的增加 ,大小笼格中的甲烷会逐渐脱溢而出 ,到 1.5GPa 左右 ,小

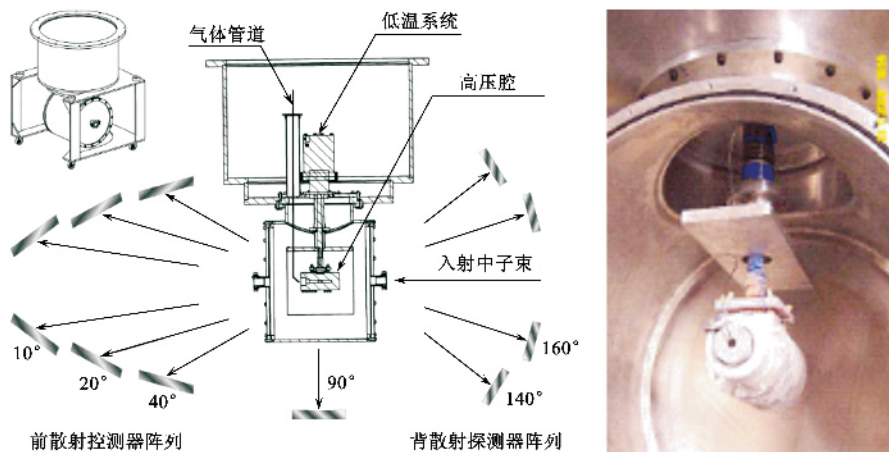


图2 洛斯·阿拉莫斯中子衍射中心的原位高压低温中子衍射装置示意图

笼格中的甲烷分子基本全部脱溢出净,在更高的压力条件下,只有大的笼格中含有甲烷分子.这种变化也反应在体积-压力曲线上,如图3所示.

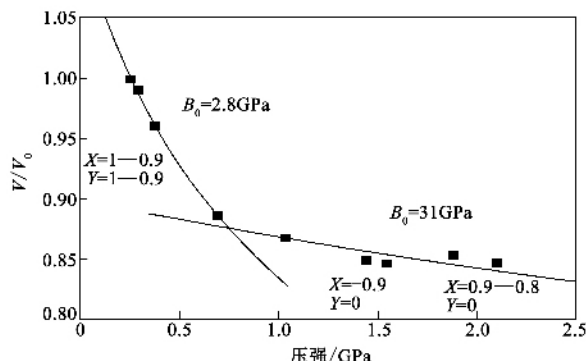


图3 甲烷水合物体积-压力曲线

对压力为1GPa以上的情况,Loveday等人用金刚石压腔(Diamond-Anvil Cell)结合同步辐射X射线衍射实验进行了更为细致的研究^[4].在1GPa以下,甲烷水合物为传统的SI结构;在1.1GPa时,它开始分解出冰VI,并且出现了新的水合物相MH-II;在2GPa时又出现了新的相变,即由MH-II转变为MH-III型水合物,并且一直到10GPa时仍然可以看到这种稳定的相.这一工作为修正经典水合物Van der Waals Platteeuw模型^[1]提供了重要的参考数据.

相比于高压条件(1GPa以上)下甲烷水合物的性质,人们更关心的是与海底环境类似的中等压力(1—100 MPa)条件下甲烷水合物的混相热力学,合成分解反应动力学,多相甲烷水合物体系相图(见图3(b)),海底沉淀物对甲烷水合物的影响,水合物的声学性质等.不过要进行这些方面的研究的前提是能够合成出大量较纯的甲烷水合物样品.以往

的很多合成方法不但需要搅拌器等仪器,而且所合成的样品通常含有大量的冰,并且很难分离.1998年,Stern在水合物样品的合成以及水合物反应热力学、动力学研究方面做出了重要的贡献^[5].他们通过选用直径在200 nm左右的冰晶和甲烷气体作为反应物在25 MPa、250 K的条件下合成了纯度在99%左右的甲烷水合物 $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,以及模拟海底环境的加入二氧化硅和三氧化二铝的甲烷水合物样品.

我们最近用中子衍射法研究了天然气笼形水合物(包括甲烷、乙烷和混合气相)在不同温压条件下的结构和稳定性^[6].甲烷水合物是在与中子衍射连接的高压低温反应釜中用冰粉末和甲烷气体原位合成的(图4).我们的结果表明,甲烷水合物的形成远远慢于氢气水合物(见后)的形成.我们还利用高压低温合成装置在254—290 K和20—35 MPa下制备了甲烷-乙烷混合气体水合物,然后对其进行了中子衍射的研究(图4).这一样品含有83%的甲烷和17%的乙烷,因此比较接近天然气水合物的气体成份.

5 二氧化碳水合物体系

与甲烷水合物相同,二氧化碳水合物具有SI型结构,即每个晶胞中含有6个大笼格($5^{12}6^2$)和2个小笼格(5^{12}).理论计算和实验结果表明,即使在接近分解的温压条件下,此水合物的大笼格都完全被二氧化碳分子占有.另一方面,有关其小笼格是否被二氧化碳分子占有和其占有率的问题尚存在争议.这可能与温压条件以及所用的水合物样品是含氢还

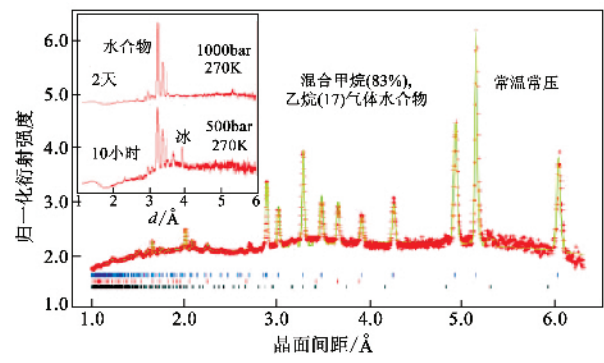


图4 甲烷-乙烷混合气体水合物(含有少量的 sII 相和 D₂O 冰)的中子衍射图谱。中间、上边、下边三条线分别标出 sI 相、冰和 sII 相的衍射线位置。插图是甲烷水合物的中子衍射图谱

是含氘类型有关。中子衍射实验结果表明,含氘的水合物具有较大的笼格,因此它具有更大的可能性被像 CO₂ 这样的大分子所填充(Klapproth 等,2002 年)^[7]。

与其他水合物一样,二氧化碳水合物形成的动力学是研究水合物物化性能的一个重要课题。2002 年, Klapproth 等用中子衍射和扫描电镜研究了用 D₂O 冰的球形粉末合成的 CO₂ 和 CH₄ 水合物。他们的研究表明,在同样的温度和饱和压力 $(p - p_0)/p_0$ (p_0 是分解压力)下,二氧化碳水合物的形成要快 3 倍。有趣的是,在 20bar 和 -1℃ 下,他们发现了一种具有 sII 型结构的二氧化碳水合物。这是一个起初形成较快然后放慢的亚温相。

越来越多的证据表明,工业和交通 CO₂ 的排放能引起气候变暖。因此 CO₂ 的有效捕获和安全储存是人类面临的一个重大挑战。人们已经提出了各种各样的 CO₂ 储存方法,其中一种方法就是把 CO₂ 注入海水中,形成水合物,从而达到储存 CO₂ 的目的。因为一个体积组分的 CO₂ 水合物能够储存高达 160 组分的 CO₂ 气体,所以这一方法很有潜力。用海水来储存 CO₂ 的具体方法大概可归为两类。一类是 CO₂ 溶解型,另一类是 CO₂ 沉积型。CO₂ 的注入深度从几百米到几千米不等。从 CO₂ - H₂O 的相图和海水温度的深度截面图可预测注入海水中 CO₂ 的行为(图 5)。从图 5 中可见,在 450m 以下,CO₂ 由气态变为液态。在 600m 以下,它变成 CO₂ 水合物(海水深度可从水静压力换算得出)。1990 年, Sakai 等在 1350m 深的 Okinawa 海底发现了天然的 CO₂ 水合物^[9]。

我们最近利用原位、实时中子衍射法研究了 CO₂ 水合物形成的动力学以及甲醇对其形成速率的

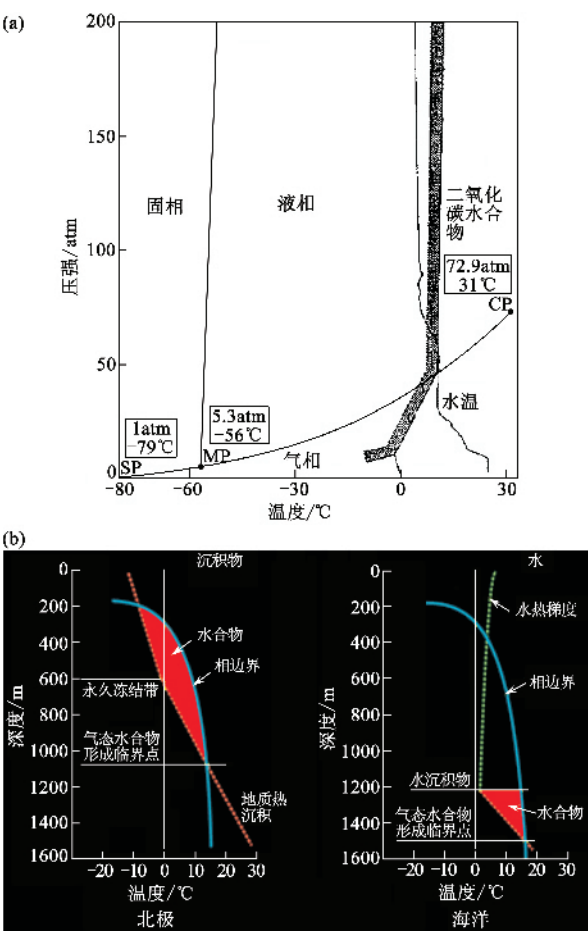


图5 CO₂ - H₂O 的相图和海水温度的深度截面图(引自 Uchida 1997 年)^[8]

影响^[10]。实验是在 200 到 250 K 的温度和高至 7 MPa 的压力下进行的。CO₂ 水合物样品是从 D₂O 冰粉末或者 D₂O 冰粉末和甲醇(高至 20vol%) 的混合物,在原位、高压下充入 CO₂ 气体而形成的。我们的研究表明,温度对 CO₂ 水合物形成的动力学有着重要的影响(图 6)。而且从冰到水合物的转变可以分为两个阶段(1)CO₂ 和半液态水(quasi-liquid water)的初始反应(2)CO₂ 通过包括 D₂O 冰颗粒的水合物层的扩散。另外,掺入甲醇后,CO₂ 水合物的形成速率比在同样的温度压力条件下从纯 D₂O 冰粉末生成 CO₂ 水合物的速率高几个数量级。长期以来,乙二醇、乙醇特别是甲醇被认为是水合物形成的缓冲剂。但是以往的这些实验都是对 CO₂ - 水 - 水合物体系进行研究的。我们对 CO₂ - 冰 - 水合物体系的研究表明,甲醇是 CO₂ 水合物形成的促进剂。

6 氢气水合物体系

随着人们对新型储氢材料的研究,水合物在储

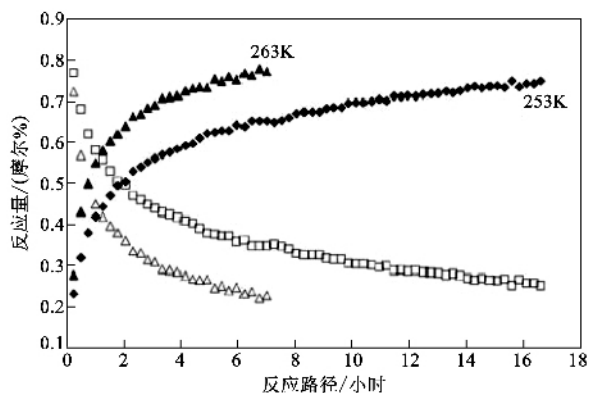


图6 D_2O 冰在 6 MPa 的压力和 253 K 或 263 K 的温度下转化成二氧化碳水合物的速率. 实心黑三角和黑方块符号代表水合物的比例, 空心三角和方块符号代表冰的比例(引自 Bobev & Tait 2004 年)^[10]

氢方面也显示了一定的优势, 从而得到人们的重视. 不过由于相关实验的困难性, 对 H_2 笼型水合物的研究并不多. 首先需要弄清楚的是 H_2 水合物的晶体结构, $P-T$ 相图, 以及水合物水分子与气体分子的化学计量比(即到底可以在笼格里装入几个 H_2 分子). 通过近几年的努力, 人们绘制出了部分 H_2-H_2O 系统的 $P-T$ 相图(Lokshin & Zhao 2006 年)^[11](图 7).

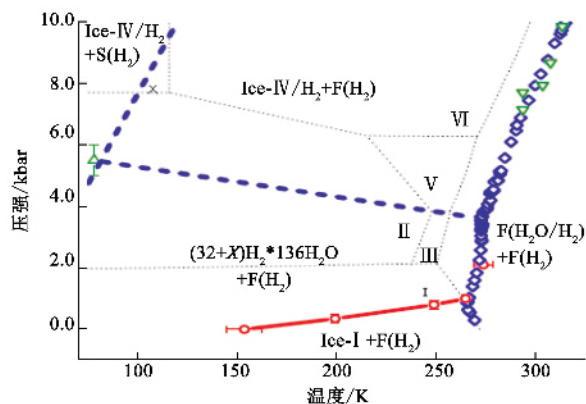


图7 H_2 水合物 $P-T$ 相图. 细的虚线为水的 $P-T$ 相图, 较粗的界线圈出了 H_2 水合物的稳定区域. 符号 Δ , \circ 代表不同组的成果, 而折线为有待进一步研究的区域

Mao 等人利用金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)在高压条件下合成了 H_2 水合物, 并通过能散 X 射线衍射对其结构进行了分析^[12,13]. 他们确定了氢气水合物为具有面心立方结构的 SII 型水合物, 晶胞参数 $a = 17.047 \text{ \AA}$. 他们还利用显微镜观察了 DAC 中水合物体积的变化, 并从 Raman 光谱的强度比例变化估算出 H_2/H_2O 比例为 0.45 左右, 由

此得到氢气在 SII 型水合物两种笼格中的分布情况. 如图 8 所示, 在小笼格 5^{12} 和大笼格 $5^{12}6^4$ 中, 各可装入 2 个和 4 个氢气分子. 但是, 一般而言, SII 型小笼格 5^{12} 中装入 2 个氢气分子是较为困难的, 这是因为 2 个 H_2 分子的半径和为 0.544 nm , 这比笼格内切球半径 0.542 nm 还大. 同时, 我们知道 X 射线衍射对于 C, O 等较轻元素的位置反映不显著, 对于氢原子则更是如此. 利用中子衍射在探测氢和其他轻元素方面所具有的独到优势, 我们对 D_2-D_2O (H 元素会发生非相干衍射, 所以用 D) 水合物体系做了高压低温的原位中子衍射实验, 从而得到了更为精确的结果. D_2 水合物是在 220 MPa, 200—270 K 的条件下合成的, 并在从常压到 220 MPa 和 40—200 K 下进行了中子衍射研究. 同时, 我们还用多晶冰粒 (D_2O) 替代水进行水合物合成的实验. 首先将纯净的液体 D_2O 倒入液氮中固化, 研磨成冰晶微粒, 再用不锈钢网筛选出晶粒尺寸在 $300 \mu\text{m}$ 以下的冰晶, 最后充入 D_2 气体在高压低温条件下进行反应. 如图 9 所示, 用冰 (D_2O) 作为起始反应物可以极大地提高反应速率. 这是因为 D_2 在水中有很低的溶解度, 而冰晶粉末则有很大的表面积, 从而与 D_2 有较大的接触面积, 而且冰晶结构具有多孔性, 便于 D_2 气体分子进入和进行反应.

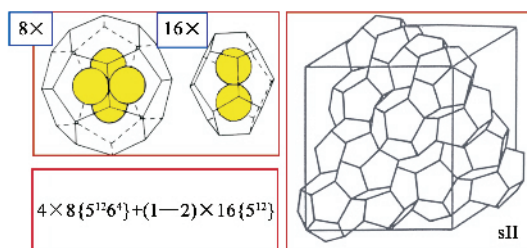


图8 左图: 在大笼格 $5^{12}6^4$ 中, 可装入 4 个氢气分子, 在小笼格 5^{12} 中, 则可装入 2 个氢气分子. 右图: H_2 水合物晶胞示意图

通过用 Rietveld 方法对中子衍射数据进行分析得知, D_2-D_2O 水合物具有 SII 型结构, 空间群为 $Fd\bar{3}m$ ^[14]. 更为重要的是, 我们得出了该结构的笼格中 D_2 分子的占据情况. 如图 10 所示, 每个大笼格 6^45^{12} 中, 有 4 个 D_2 分子, 其在 50 K 的低温下构成一个四面体, D_2 分子所在的四面体顶角正好相对于大笼格 6^45^{12} 中的 4 个六边形正中. 另外, 大笼格中的相邻 D_2 分子的间距为 2.93 \AA , 远小于固态氢的平均距离 3.78 \AA , 这说明在水合物笼格中存在很大的内部压力效应. 在 50 K 以上, D_2 分子是非局域化的, 有着近似于球形的转动分布形态. 中子观测还表明,

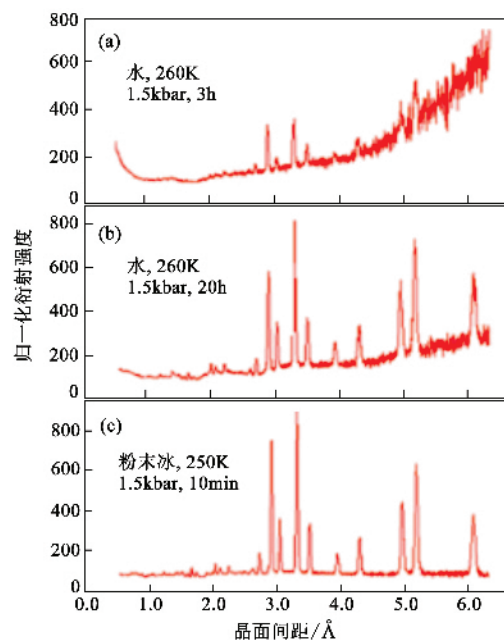


图9 $D_2 - D_2O$ 体系水合物合成反应的中子衍射图

每个小笼格 5^{12} 只能包含一个 D_2 分子. 将建立的局域和非局域化模型进行对比可知, 在 50K 以下, D_2 分子在笼格中的分布状态是局域化的. 小笼格中的 D_2 分子就有 20 种相同几率的可能的分布方向.

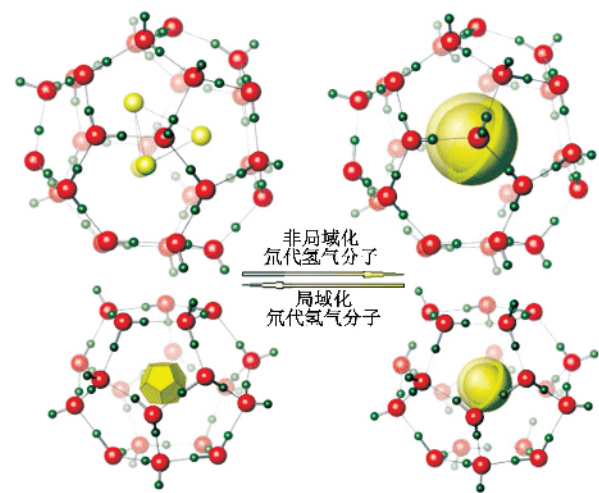


图10 $D_2 - D_2O$ 水合物在不同温度下的结构示意图(其中黄色图形代表 D_2 分子, 红色圆球为 O 原子, 绿色球为 D 原子)

对于 $D_2 - D_2O$ 水合物体系稳定性的研究表明, 随着温度的升高, 在常压、70 K 或者 200MPa、180K 下, 大笼格中的 D_2 开始发生溢出, 如图 11 所示. 与此相比, 小笼格中的 D_2 分子则相对比较稳定——每个笼格中保持有一个 D_2 分子, 直至 163 K(常压下), 此温度只比该水合物的分解温度略低. 因此, 小笼格中的 D_2 分子对水合物结构的稳定起了十分重要的作用. 大笼格中 D_2 的溢出值的下限是 2. 也

就是说, 当该笼格中的 D_2 气体分子数目低于 2 时, 水合物便不能稳定存在. 另外, 在 200 MPa 下的 D_2 的溢出温度以及水合物的分解温度都远高于在常压环境下的, 这说明压力有利于保持水合物的稳定.

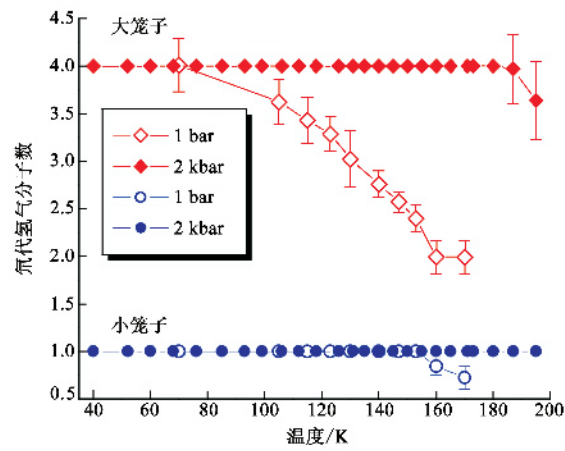


图11 大笼格 $5^{12}6^4$ 和小笼格 5^{12} 中的 D_2 分子占据数随温度的变化图. 其中空心圆和空心方块代表常压, 实心圆和实心方块代表 200MPa 的压力环境

以水合物的形式储存氢气可以达到很高的能量密度, 不过在常温下所需的压力条件过于苛刻. Florusse 等利用即环氧丁烷(THF)作为辅助分子, 来占据大笼格, 而让氢气占据小笼格. 这样, 在几个大气压下就可以形成 $H_2 + THF + H_2O$ 的水合物^[15]. 只不过由于大笼格中的氢气被 THF 取代, 这使得储氢的效率也大大地降低了. Lee 等通过降低 THF 的起始分压比和提高氢气的起始分压比, 从而让较少量的 THF 进入水合物的大笼格中但又能起到稳定结构的作用, 同时让更多的氢气分子进入到大笼格中, 从而提高储氢的效率^[16]. 这些策略的目标是确定最佳压力、温度、时间以及储氢效率协调平衡的条件, 从而达到在实际应用的温压下提高水合物的储氢效率的目的.

7 结论和未来研究

笼形气体水合物在能源和环境这两大人类目前所面临的挑战中具有巨大的应用前景. 为了实现它们的应用, 人们必须对笼形水合物的晶体结构、成键机制、温压相图、热化学与力学稳定性、合成与分解的反应动力学、声学弹性、与海底沉积的反应以及扩散和输运性质等诸多方面进行系统、深入的探讨. 利用原位、实时中子衍射技术, 我们已对甲烷、二氧化碳和氢气笼形气体水合物的晶体结构和形成与分解

机制进行了研究. 这些实验不仅直接提供了晶体化学和形成动力学的参数 ,同时也为准化学、分子和第一性原理计算、反应疏运模型以及混合晶格玻尔兹曼孔隙渗透模型等理论模拟提供了重要的参考数据 ,从而对这些水合物的利用奠定了重要的科学与技术基础.

为了进行更为广泛的研究 ,我们目前正将高压低温中子衍射技术与激光光谱、热学测量、超声技术、中子三维成像等有机地结合在一起. 这些整合的高尖端技术将对笼形气体水合物的更深入的研究提供了一个全新的科技平台. 尤其是 ,我们将扩充以下两个方面的研究 (1)发展和完善水合物的气体分离技术 ,用于分离清洁燃煤流程中的氢气和二氧化碳气 ,并剔除低浓度的硫化氢 ,最终达到提纯 H₂ 并捕获和永久封存 CO₂ 的目的 (2)通过气体水合物的系统性的实验研究 ,以期建立其分子动力学、相平衡运动学、力学稳定性、扩散传输特性以及海洋地质化学反应的综合模型 ,从而对未来水合物的开发与应用具有重大的指导意义. 这些综合的实验技术结合新的、高强度的中子光源也将为解决其他诸多的科学和技术重大问题提供重要的手段.

致谢 作者致谢陈立泉先生 ,感谢陈老师的鼓励 和陈老师的讨论收益良多.

参考文献

[1] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases , 2nd ed. New York :Marcell Dekker , 1998

[2] Lokshin K A , Zhao Y. Rev. Sci. Instrum. , 2005 , 76 : 063909

[3] Hisako Hirai *et al.* J. Phys. Chem. B , 2000 , 104 : 1429

[4] Loveday J S *et al.* Nature , 2001 , 410 : 661

[5] Stern L A , Kirby S H , Durham W B. Science , 1996 , 273 : 1843

[6] Zhao Y , Xu H , Daemen L L *et al.* PNAS , 2007 , 104 : 5727

[7] Klapproth A , Goreschnik E , Staykova D *et al.* Can. J. Phys. , 2003 , 81 : 503

[8] Uchida T. Waste Management , 1997 , 17 : 343

[9] Sakai H , Gamo I , Kim E S *et al.* Science , 1990 , 248 : 1093

[10] Bobev S , Tait K T. American Mineralogist , 2004 , 89 : 1208

[11] Lokshin K A , Zhao Y. Appl. Phys. Lett. , 2006 , 88 : 131909

[12] Mao W L *et al.* Science , 2002 , 297 : 2247

[13] Mao W L , Mao H K. Proc. Natl. Acad. Sci. , 101 : 708

[14] Lokshin K A , Zhao Y , He D *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2004 , 93 : 125503

[15] Florusse L J *et al.* Science , 2004 , 306 : 469

[16] Lee H *et al.* Nature , 2005 , 434 : 743

· 书评和书讯 ·

探索高等科教书店物理类书目推荐

作者	书 名	定价	作者	书 名	定价
D. K. Schorser	半导体材料与器件表征技术	99.8	杨力	现代光学制造工程	86.0
夏建白	半导体自旋电子学	68.0	侯伯元	路径积分与量子物理导引－现代高等量子力学初步	58.0
朱力行	非参数蒙特卡罗检验及其应用	36.0	夏道行	无限维空间上的测度和积分（第二版）	58.0
余先伦	固态 YAG 激光器技术	29.8	谢德馨	工程电磁场数值分析与综合	42.0
康健	岩石热破裂的研究及应用	38.0	张建文	流体流动与传热过程的数值模拟基础与应用	38.0
Daniel C. Mattis	磁性物理（影印）	99.0	单建	趣味结构力学	24.6
John F. Donoghue	标准模型动力学（影印）	98.0	朗道	物理动力学（第二版）中文版	55.0
加来道雄	平行宇宙	39.8	朗道	量子力学（非相对论理论）第六版 中文版	85.0
王永久	经典黑洞和量子黑洞	68.0	朗道	统计物理学 II（凝聚态理论）第四版 中文版	54.0
屠振密	电沉积纳米晶材料技术	36.0	J. J. Sakurai	高等量子力学（影印）	39.0
C. Rovelli	量子引力（影印）	76.0	王正行	量子力学原理（第二版）	30.0
James B. Hartle	引力（影印）	89.0	高汉宾	核磁共振原理与实验方法	95.0
Scott Dodelson	现代宇宙学（影印）	55.0	李桂春	风洞试验光学测量方法	63.0
A. Altland	凝聚态场论（影印）	99.0	J. C. Simo	计算非线性（影印）	59.0
S. Pokorski	规范场理论 第 2 版（影印）	99.0	刘恩科	半导体物理学（第 7 版）	39.5
D. P. Landau	统计物理中的蒙特卡洛方法 第 2 版（影印）	79.0	裴素华	半导体物理与器件	35.0
G. B. Arfken	物理学家的数学方法 第 6 版（影印）	189.0	刘辽	狭义相对论（第二版）	42.0
冯康、秦孟兆	哈密尔顿系统的辛几何算法	68.0	M. B. Green	超炫理论 第 1、2 卷（影印）	125.0
S. Doniach	固态物理学家用的格林函数（影印）	49.0	O. Svelto	激光原理 第 4 版（影印）	99.0

我店以经营科技专著为特色 ,以为科技工作者和大专院校师生提供优质服务为宗旨 ,欢迎广大读者来店指导或来电查询.

电话 010－82872662、62556876、89162848 网址 <http://www.explorerbook.com>

电子邮箱 explorerbook@vip.163.com 通讯地址 北京市海淀区海淀大街 31 号 313 北京探索高等科教书店

邮政编码 100080 联系人 徐亮、秦运良