

# 甲烷在钠基蒙脱土吸附的第一性原理研究

方志杰<sup>1</sup>, 李 博<sup>2</sup>, 宋昌辉<sup>2</sup>, 刘美玲<sup>2</sup>, 何秋芝<sup>3</sup>, 刘 翔<sup>3</sup>, 莫 曼<sup>1</sup>

(1. 广西科技大学 电子工程学院, 柳州 545006; 2 广西科技大学 土木建筑工程学院, 柳州 545006; 3. 广西科技大学 医学部, 柳州 545006)

**摘 要:** 随着经济的发展, 能源需求日益增加, 为了弥补国内少油缺气短板, 页岩气的开发成为近期新能源的热点, 探索页岩气储存规律是页岩气能源开发的关键所在. 本文采用密度泛函理论的第一性原理方法, 计算甲烷( $\text{CH}_4$ )在钠基蒙脱土表面和层间的吸附能, 对比吸附前后的态密度和物理结构以及差分电荷密度. 结果表明: 钠基蒙脱土表面吸附中, 甲烷最佳选择是桥位, 吸附能为  $-0.08\text{eV}$ , 被吸附后甲烷的键长和键角变化率均小于  $0.96\%$ . 层间吸附中, 伴随着甲烷吸附量增加, 钠基蒙脱土体积向  $c$  轴方向线性增加,  $a$ 、 $b$  轴方向则变化不大. 总态密度随着吸附量的增加, 总能级数量也增加, 甲烷分子的分波态密度峰向低能级移动. 本文的研究成果, 从原子角度分析了甲烷在蒙脱石表面以及层间的吸附能力, 为解释页岩气在页岩储存规律提供理论依据.

**关键词:** 钠基蒙脱土; 第一性原理; 甲烷; 吸附; 态密度

中图分类号: O54

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.021002

## First-principles study on adsorption of methane on sodium montmorillonite

FANG Zhi-Jie<sup>1</sup>, LI Bo<sup>2</sup>, SONG Chang-Hui<sup>2</sup>, LIU Mei-Ling<sup>2</sup>, HE Qiu-Zhi<sup>3</sup>, LIU Xiang<sup>3</sup>, MO Man<sup>1</sup>

(1. School of Electronic Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;

2. College of Civil and Architectural Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;

3. Health Science Center, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China)

**Abstract:** With the development of economy, the demand for energy is increasing day by day. In order to make up for the shortage of oil and gas in China, the development of shale gas has become a hot spot of new energy recently. The key to the development of shale gas is to explore the law of shale gas structural storage. In this paper, the first-principles method of density functional theory is used to calculate the adsorption energy of methane ( $\text{CH}_4$ ) on the surface and between layers of sodium – montmorillonite. The state densities, physical structures and differential charge densities before and after adsorption are compared. The results show that the bridge site is the best choice for methane adsorption on sodium – montmorillonite surface. The adsorption energy is  $-0.08\text{eV}$ , and the change rates of bond length and bond angle of methane after adsorption are less than  $0.96\%$ . In the interlayer adsorption, with the increase of methane adsorption, the volume of Na – montmorillonite is increased linearly along the  $c$  axis, but changed little along the  $a$  and  $b$  – axes. With the increase of adsorption capacity, the number of total energy levels also increases, and the density peak of partial wave states of methane molecules moves to the lower energy level. The research results of this paper give the adsorption capacity of methane on the surface and interlayers of montmorillonite from the perspective of atoms, providing a theoretical basis for explaining the storage law of shale gas.

**Key words:** Sodium montmorillonite; First-principles; Methane; Adsorption; Density of state

收稿日期: 2023-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(12364011, 11864005); 广西科技计划项目(桂科 AD20159079, AD21220147)

作者简介: 方志杰(1979—), 男, 教授, 主要从事材料物理研究. E-mail: nnfang@semi.ac.cn

通信作者: 莫曼. E-mail: 308064360@qq.com

1 引言

页岩气既是一种天然气同时也是重要的清洁能源，页岩气因储量巨大并且产生的碳排放和污染物远低于煤炭和石油，被视为能作为平稳过渡到以可再生能源为主的能源系统的缓冲。受限于我国“煤富、缺油、少气”的能源情况，页岩气需求逐年增加。2022 年我国天然气对外依存度为 41.47%，但中国页岩气的储量非常丰富<sup>[1]</sup>，因此页岩气的产量有巨大的增长空间。一般认为，页岩气储存在页岩裂缝和空隙中<sup>[2]</sup>，其中由甲烷、乙烷、丙烷等较重的碳氢化合物组成，其中甲烷大约占 75% - 89%<sup>[3,4]</sup>，页岩无机部分由粘土矿物、碳酸盐矿物、砂岩组成<sup>[5,6]</sup>，特别值得注意的是，页岩中粘土承担了重要的吸附能力和吸附空间，众多研究表明粘土矿物具有吸附甲烷分子的能力<sup>[7,8]</sup>。例如，不同粘土矿物类型吸附甲烷的能力，李伟等人<sup>[9]</sup>的吸附能力顺序为蒙脱石 > 绿泥石 > 伊利石，王红艳等人<sup>[10]</sup>的研究成果显示，对甲烷的吸附能力顺序为蒙脱土 > 高岭石 > 伊利石 - 蒙皂石混合层(I/S) > 伊利石。因此，以甲烷为对象，研究其在钠基蒙脱土的吸附能力，而页岩气可以分布在页岩孔隙内部<sup>[11,12]</sup>，也可以吸附在孔隙壁上，所以研究甲烷在表面和层间的吸附能力。

目前为止，虽然已经有了较多蒙脱土对页岩气的吸附性能的实验和理论研究，但是从微观角度、原子尺度上对蒙脱土吸附甲烷分子机理的研究在国内外还是空白。为了更好地理解钠基蒙脱土吸附甲烷的作用机理，我们采用基于量子力学的第一性原理方法，利用 VASP 软件对钠基蒙脱土层间吸附甲烷分子进行模拟计算，从微观角度分析钠基蒙脱土吸附甲烷分子的吸附能、结构变化、态密度，从而揭示钠基蒙脱土对甲烷分子的吸附机理。本文的计算结果对于解释页岩气在页岩的吸附状态具有重大意义。

2 计算方法

蒙脱土是 2:1 结构的铝硅酸盐，即由两层 Si - O 四面体和两成 Al - O 八面体组成<sup>[13]</sup>，因层间添加一个 Na<sup>+</sup>，为了保证电荷平衡，钠基蒙脱土中一个 Mg<sup>2+</sup> 替换成一个 Al<sup>3+</sup>。钠基蒙脱土结构模型优化之后在层间添加甲烷进行模拟计算(见图 1)。本文所有计算都采用密度泛函理论(DFT)的

广义梯度近似(GGA)方法<sup>[14]</sup>。平面波能量截止值设置为 500 eV，选取 1 × 2 × 2 的 Monkhorst - Pack 点网格对倒数空间进行采样，结构弛豫过程中每个原子的力和能量的收敛准则分别为 0.01 eV/Å 和 10<sup>-4</sup> eV。本文对钠基蒙脱土层间吸附水分子的吸附能定义如下<sup>[15]</sup>：

$$\Delta E_{\text{ad}} = E_{(\text{adsorbate}\&\text{slab})} - E_{(\text{adsorbate})} - nE_{(\text{slab})},$$

(1)

式中： $E_{(\text{adsorbate}\&\text{slab})}$  表示钠基蒙脱土吸附甲烷分子后优化得到的能量， $E_{(\text{adsorbate})}$  表示钠基蒙脱土优化后的能量， $E_{(\text{slab})}$  表示甲烷优化后的能量， $n$  表示吸附甲烷分子量， $\Delta E_{\text{ad}}$  表示吸附能。

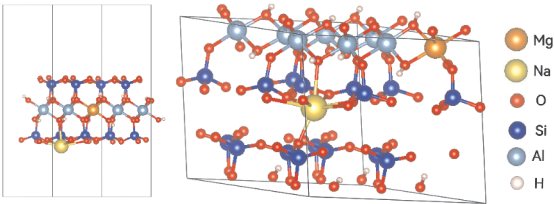


图 1 钠基蒙脱土表面吸附模型图(a)和钠基蒙脱土层间吸附模型图(b)

Fig. 1 Surface adsorption model diagram of sodium montmorillonite (a) and adsorption model diagram of sodium montmorillonite (b)

3 结果与分析

3.1 表面吸附

钠基蒙脱土表面吸附模型是截取钠基蒙脱土模型(001)面并添加 15 Å 的真空层，分别在 top 顶位、hollow 空位、bridge 桥位放置甲烷分子进行模拟计算如图 2 所示。甲烷分子是正四面体结构，未吸附前 C - H 键长是 1.09 Å，每一个键角 H - C - H 是 109.47°，单个 CH<sub>4</sub> 分子优化后得到的能量为 -24.79 eV。对同一个点位采用三种吸附方式，如图 3(a)是 3 个 H 原子向下，图 3(b)是一个 H 原子向下，图 3(c)是两个氢原子向下，另外两个氢原子向上。

在相同吸附方式下比较甲烷分子在钠基蒙脱土吸附的稳定性，由吸附能数据可知(见表 1)，Bridge > Hollow > Top，对比点位的吸附稳定性，Bridge > Hollow > Top，所以 Bridge 桥位吸附方式是蒙脱土表面对甲烷的最稳定吸附方式，吸附后的甲烷分子键角和键长的变化率小于 0.96%，属于物理吸附<sup>[16]</sup>。

为了更好的分析甲烷在钠基蒙脱土吸附作用，

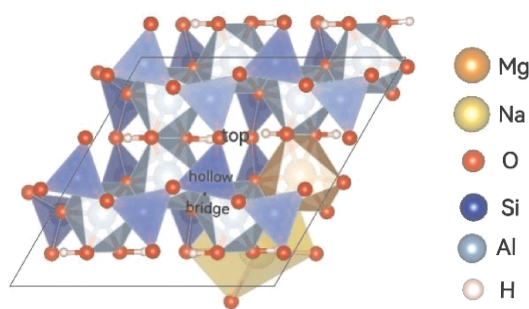


图 2 钠基蒙脱土的吸附点位图

Fig. 2 Adsorption point map of sodium montmorillonite.

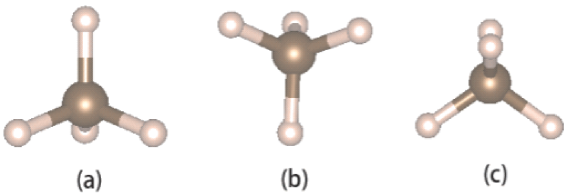


图 3 甲烷分子的吸附方式

Fig. 3 Adsorption modes of methane molecule.

数据导出了表面吸附的甲烷分子的态密度(见图 4)。其中,图 4(a)为甲烷分子中 C 原子吸附前后变化态密度,吸附后 C 原子的 2p 和 2s 轨道均向低能区偏移,其中 2p 轨道略微变宽,图 4(b)为甲烷分子中 H 原子吸附前后变化态密度,吸附后 H 原子 1s 轨道也向低能区偏移,这说明甲烷分子被吸附后电子占据更多的低能态,结构变得更加稳定。

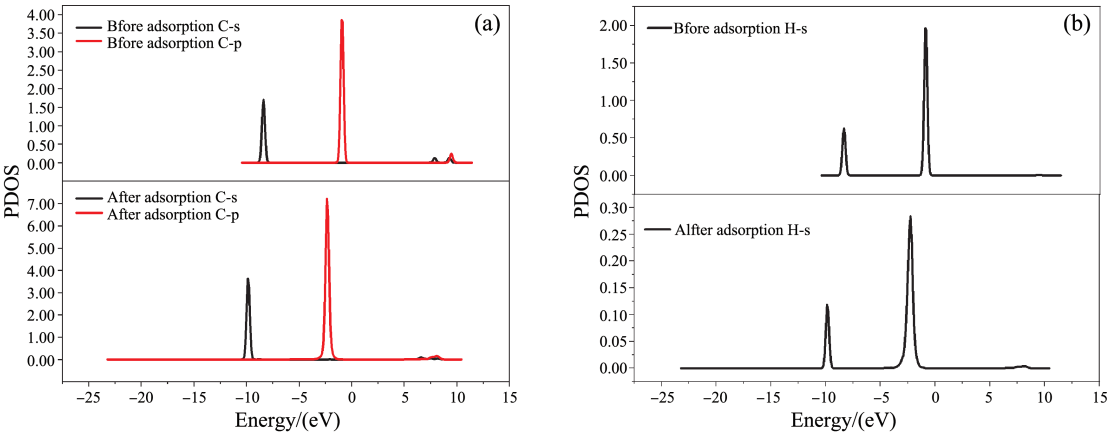


图 4 甲烷分子在钠基蒙脱土表面吸附的分波态密度:(a)C 原子吸附前后分波态密度,(b)H 原子吸附前后分波态密度

Fig. 4 Partial densities of states for methane molecules adsorbed on the surface of sodium montmorillonite: (a) before and after the adsorption of C atom, (b) before and after the adsorption of H atom.

C 原子得到 0.18 个的电子,其中 Bridge 位以图 3 (b)的吸附方式电荷转移量最大,其相应的吸附强度也最大。

根据表 2 为钠基蒙脱土层间吸附 CH<sub>4</sub> 分子的

表 1 吸附后甲烷分子的相关数据

CH <sub>4</sub> orientation	Adsorption site	$E(\text{ads})$ (eV)	$d(\text{C}-\text{H})$ Å	$\angle \text{HCH}$ (°)
a	Top	-0.04	1.08	109.47
	Bridge	-0.04	1.09	109.48
	Hollow	-0.05	1.09	109.47
b	Top	-0.06	1.08	109.47
	Bridge	-0.08	1.08	109.47
	Hollow	-0.07	1.08	109.46
c	Top	-0.04	1.09	109.48
	Bridge	-0.08	1.08	109.47
	Hollow	-0.08	1.08	109.47

为了进一步理解钠基蒙脱土吸附甲烷的机制,我们在 Bridge 位进行差分电荷密度分析(见图 5),图 5 中黄色区域表示得到电子,蓝色区域表示失去电子。差分电荷密度的定义式:

$$\Delta\rho = \rho(AB) - \rho(A) - \rho(B), \quad (2)$$

式中 $\Delta\rho$ 代表差分电荷密度, $\rho(AB)$ 代表吸附后的差分电荷密度, $\rho(A)$ 代表体系只有钠基蒙脱土的差分电荷, $\rho(B)$ 代表体系只有甲烷分子的差分电荷密度。利用 Bader 电荷计算方法<sup>[17]</sup>,甲烷分子中的 H 原子转移 0.05~0.10 个电子,由图 5 可知甲烷分子远离蒙脱土表面的 C-H 键得到电子,而靠近蒙脱土吸附面的 C-H 键则失去电子,其中

吸附能、体积、c 轴方向变化表。由表 2 可知,钠基蒙脱土层间吸附量为 0.68 mmol·g<sup>-1</sup>,吸附能为 1.03 eV,当到添加吸附量为 2.74 mmol·g<sup>-1</sup>时吸附能为 -0.09 eV,吸附能开始变为负值,

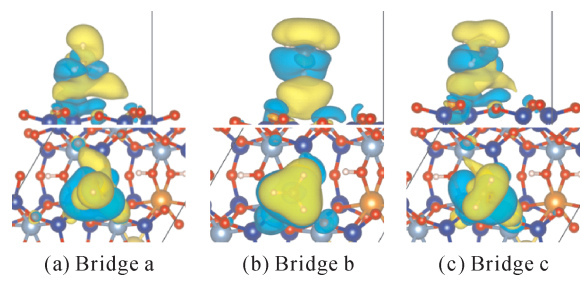


图5 钠基蒙脱土表面吸附甲烷分子的差分电荷密度图

Fig. 5 Differential charge densities of methane molecules adsorbed on the surface of sodium - based montmorillonite.

并且吸附能随着被 CH<sub>4</sub> 分子的增加而减小. 这表明钠基蒙脱土初期吸附甲烷需要一定能量(如温度、压力)才能进行气体吸附, 而吸附能由正值变成负值后, 蒙脱土对甲烷的吸附到达稳定吸附甲烷分子的范围. 另外, 从图 6(a)、(b)可以看出随着吸附量从 0.68 mmol · g<sup>-1</sup> 增加到 17.12 mmol · g<sup>-1</sup>, 体积增加了 116.67%, c 轴方向距离增加了 117.20%, 体积的增加斜率与 c 轴方向的增加斜率几乎一致, 从体积和 c 轴变化规律可以得

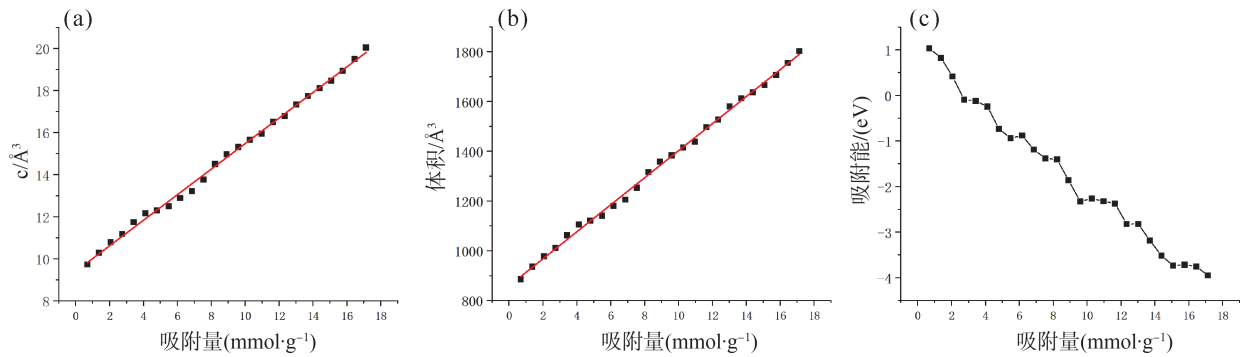


图6 钠基蒙脱土层间吸附甲烷后的变化图: (a) c 轴方向, (b) 体积, (c) 吸附能

Fig 6 Changes of sodium montmorillonite after CH<sub>4</sub> absorbed in its interlayers: C - axis direction (a), volume (b) and (c) adsorption energy.

3.3 态密度分析

吸附层间的甲烷态密度分析可以进一步理解层间吸附的甲烷在钠基蒙脱土的作用机理(见图 7). 图 7(a)是甲烷分子中 C 原子吸附前后的分波态密度变化, 变化显示吸附之后 C 的 2s 轨道向低能级移动, 峰值上升, C 的 2p 轨道原本是在 -1.60~-0.22 eV 的顶峰, 在吸附后裂变成为两个峰值较小的态密度吸收峰, 并且 C 原子的 2p 轨道吸附后在 -7.97~-0.56 eV, 明显吸附后 2p 轨道变宽. 图 7(b)是甲烷分子中 H 原子吸附前后的分波态密度, 吸附前 H 原子的 1s 轨道, 在

出: 在吸附 CH<sub>4</sub> 分子过程中主要是蒙脱土的体积变化主要是在 c 轴方向, 同时也说明对甲烷层间吸附是引起蒙脱土晶格变化的主要因素.

表2 钠基蒙脱土层间吸附 CH<sub>4</sub> 分子的变化表

Table 2 Changes of Na - montmorillonite after CH<sub>4</sub> molecules adsorbed in its interlayers.

CH <sub>4</sub> 吸附 (mmol · g <sup>-1</sup> )	吸附能(eV)	体积变化率	c 方向变化率
0.68	1.03	6.42%	5.48%
1.37	0.82	12.47%	11.55%
2.05	0.42	17.57%	16.96%
2.74	-0.09	21.53%	21.20%
3.42	-0.12	27.67%	27.33%
4.11	-0.24	32.80%	31.90%
4.79	-0.73	34.75%	33.27%
5.48	-0.93	37.14%	35.47%
6.16	-0.88	41.84%	39.68%
6.85	-1.19	44.91%	43.22%
10.27	-2.26	70.06%	69.65%
13.70	-3.18	93.86%	92.18%
17.12	-3.95	116.67%	117.20%

-9.03 ~ -7.7 eV 的峰向低能级移动, 另一个 -1.60~-0.22 eV 的峰值在吸附后裂变成两个峰值小的态密度吸收峰, 并且向低能级的方向扩散. 吸附后甲烷分子 C 和 H 原子的轨道均向低能级移动, 说明能量降低, 结构变得更加稳定.

由图 7(c)可知, 在 -10.89 ~ -0.78 eV 区间内, Si 原子的 3s、3p 与 O 的 2p 发生了重叠, 说明 O 原子与 Si 原子发生强烈的作用, Si 原子和 O 原子形成了化学键, 并在 1.04 ~ 9.54 eV 高能区形成反键. 在 -10.89 ~ -0.67 eV 区间内, Al 原子的 3s、3p 与 O 原子的 2p 发生了重叠, 说明 O

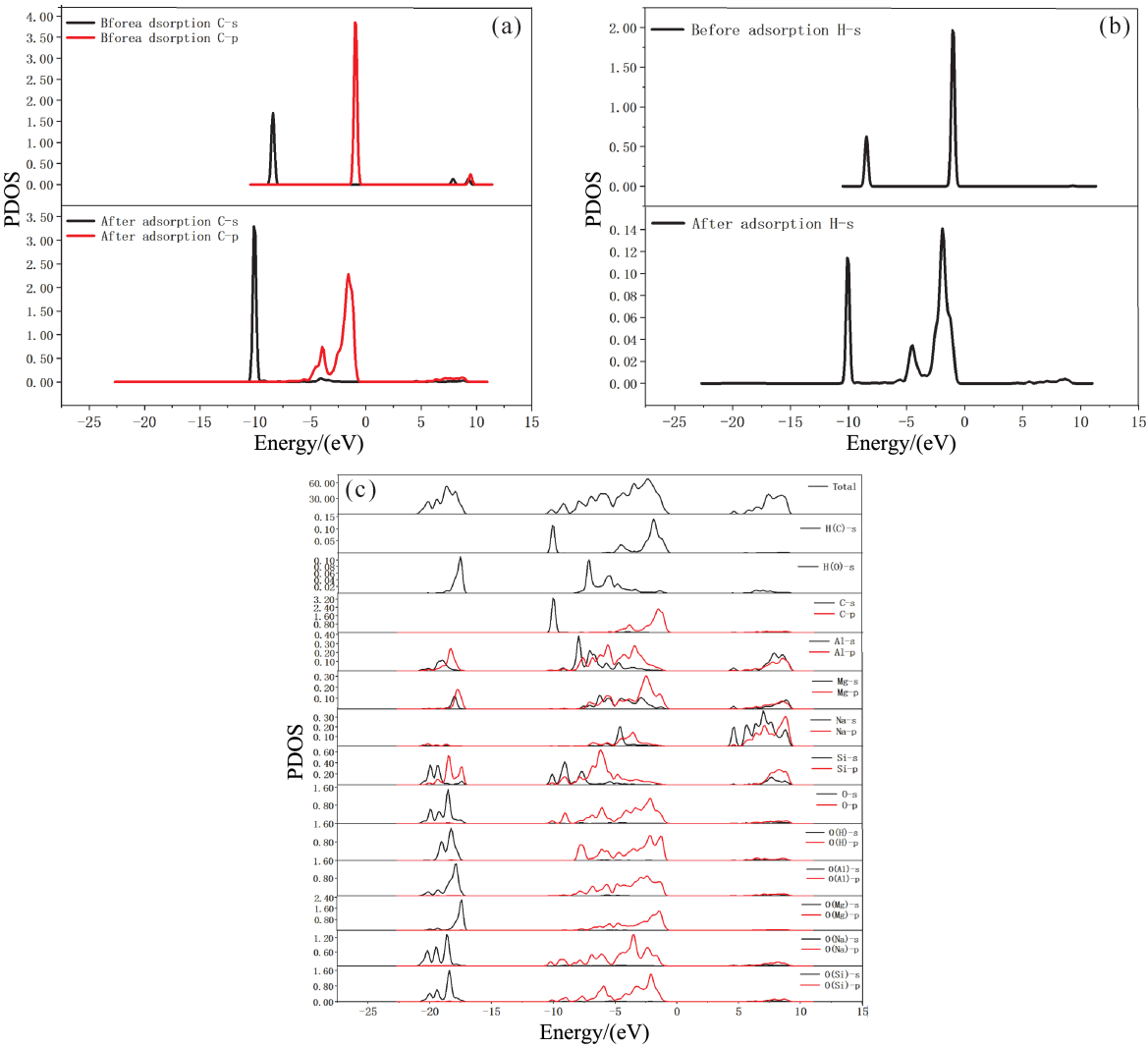


图 7 钠基蒙脱土层间吸附  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  甲烷时分波态密度: (a) 甲烷中 C 原子被吸附前后分波态密度, (b) 甲烷中 H 原子被吸附前后分波态密度; (c) 是蒙脱土吸附甲烷时的分波态密度

Fig. 7 The partial densities of states at the adsorption of  $0.68 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  methane in the interlayers of sodium – montmorillonite: (a) before and after the absorption of C atom in  $\text{CH}_4$ , (b) before and after the absorption of H atom in  $\text{CH}_4$ , (c) before and after the absorption of  $\text{CH}_4$ .

原子与 Al 原子发生了强烈的作用, O 原子和 Al 原子形成了化学键, 并在  $4.17 \sim 9.54 \text{ eV}$  高能区形成反键. 在  $-10.78 \sim -0.34 \text{ eV}$  区间内, Mg 原子的  $2\text{p}$ 、 $3\text{s}$  与 O 原子发生重叠, 说明 O 原子与 Mg 原子发生了强烈的作用, O 原子与 Mg 原子形成了化学键, 并在  $5.05 \sim 9.54 \text{ eV}$  高能区形成反键.

在  $-10.66 \sim -0.67 \text{ eV}$  区间内, Na 原子  $2\text{p}$ 、 $3\text{s}$  与 O 原子的  $2\text{p}$  发生了重叠, 说明 O 原子与 Na 原子发生了强烈的作用, O 原子与 Mg 原子形成化学键, 并在  $5.16 \sim 9.65 \text{ eV}$  高能区形成反键. 由图 8(吸附后蒙脱土的总态密度图)可知, 随着  $\text{CH}_4$  气体吸附量的增加, 总态密度的峰值趋向价带顶移动.

## 4 结 论

本文采用第一性原理计算方法, 分析了钠基蒙脱土对甲烷的表面吸附和层间吸附特性. 表面吸附一种物理吸附, 吸附能力上  $\text{Bridge}(\text{b}) > \text{Hollow}(\text{b}) > \text{Top}(\text{b})$ , 而甲烷分子的物理结构变化微小其并且范德华力微弱, 吸附后的态密度向更低能级移动,  $2\text{p}$  轨道并略微变宽, 吸附后  $\text{CH}_4$  更加稳定. 层间吸附中, 蒙脱土的体积随着吸附量的增加而增大, 并与  $c$  轴变化线性相关. 在总态密度图中, 发现总态密度随着甲烷分子吸附的增加而峰值升高, 分波态密度中可知原子的成键情况. 层间吸附后甲烷的分波态密度, C 原子的  $2\text{s}$  的峰值有一定的上升, C 原子的  $2\text{s}$  向低能区大



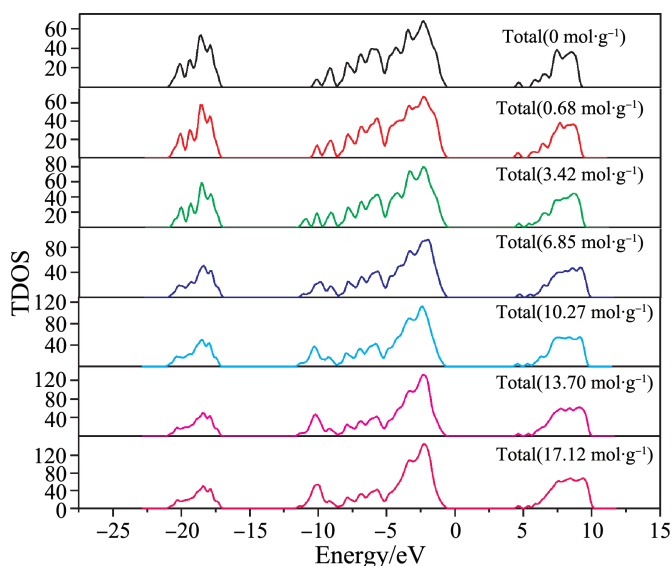


图8 钠基蒙脱土层间吸附  $\text{CH}_4$  的总态密度

Fig. 8 Total state density of  $\text{CH}_4$  adsorbed between sodium – montmorillonite layers.

约移动了  $-1.85$  eV, 2p 未吸附前是  $-1.6$  eV 至  $-0.22$  eV, 吸附后是  $-7.97$  eV 至  $-0.56$  eV, 峰值向低能区扩散并且裂变成两个峰值小的吸收峰, 吸附后使得  $\text{CH}_4$  更加稳定。

#### 参考文献:

- [1] Dai J X, Qin S F, Ni Y Y, *et al.* Major progress in the natural gas exploration and development in the past seven decades in China [J]. *Pet. Explor. Dev.*, 2019, 46: 1100.
- [2] Zhang T W, Ellis G S, Ruppel S C, *et al.* Effect of organic – matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale – gas systems [J]. *Org. Geochem.*, 2012, 47: 120.
- [3] Adiya Z S G, Dupont V, Mahmud T. Steam reforming of shale gas in a packed bed reactor with and without chemical looping using nickel based oxygen carrier [J]. *Int. J. Hydrogen. Energy*, 2018, 43: 6904.
- [4] Pang W Y, Wang Y N, Jin Z H. Comprehensive review about methane adsorption in shale nanoporous media [J]. *Energy Fuels*, 2021, 35: 8456.
- [5] Yang R, Jia A Q, He S, *et al.* Water adsorption characteristics of organic – rich Wufeng and Longmaxi Shales, Sichuan Basin (China) [J]. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2020, 193: 10387.
- [6] Ross D J K, Bustin R M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs [J]. *Mar. Pet. Geol.*, 2009, 26: 916.
- [7] Liu Y L, Hao J. Selective adsorption of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mixture on clay – rich shale using molecular simulations [J]. *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2020, 39: 101143.
- [8] Zhang M S, Zhan S Y, Jin Z H. Recovery mechanisms of hydrocarbon mixtures in organic and inorganic nanopores during pressure drawdown and  $\text{CO}_2$  injection from molecular perspectives [J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 382: 122808.
- [9] Li W, Pang X Q, Snape C, *et al.* Molecular simulation study on methane adsorption capacity and mechanism in clay minerals: effect of clay type, pressure, and water saturation in shales [J]. *Energy Fuels*, 2019, 33: 765.
- [10] Wang H Y, Zhou S W, Zhang J H, *et al.* Clarifying the effect of clay minerals on methane adsorption capacity of marine shales in Sichuan basin, China [J]. *Energies*, 2021, 14: 6836.
- [11] Yang S Y, Zhang B B, Zheng X F, *et al.* Insight into the adsorption mechanisms of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules on illite (001) surfaces: a first – principles study [J]. *Surf. Interfaces*, 2021, 23: 101039.
- [12] Zhou J, Jin Z H, Luo K H. Insights into recovery of multi – component shale gas by  $\text{CO}_2$  injection: a molecular perspective [J]. *Fuel*, 2020, 267: 117247.
- [13] Kadoura A, Narayanan N A K, Sun S Y. Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixture by montmorillonite in the presence of water [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, 225: 331.
- [14] Zhao J, Wang J M, Qin X Z, *et al.* First – principles calculations of methane adsorption at different coverage

on the kaolinite (001) surface [J]. *Mater. Today Commun.*, 2019, 18: 199.

[15] Huo Y J, Zhang R, Wang C B, *et al.* Boron – doping effect on the enhanced hydrogen storage of titanium – decorated porous graphene: a first – principles study [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, 46: 40301.

[16] Ji L M, Zhang T W, Milliken K L, *et al.* Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay – rich rocks [J]. *Appl. Geochem.*, 2012, 27: 2533.

[17] Yu M, Trinkle D R. Accurate and efficient algorithm for Bader charge integration [J]. *J. Chem. Phys.*, 2011, 134: 064111.