

文章编号: 1008-1542(2025)01-0060-07

SiO₂ 对甲烷水合物生成初期热导率的影响

刘远超¹, 赵婷婷¹, 刘新昊¹, 王原宁²

(1. 北京石油化工学院机械工程学院, 北京 102617;

2. 中国石油天然气股份有限公司宁夏石化分公司, 宁夏银川 750026)

摘要: 针对目前多孔介质在甲烷水合物生成过程中微观导热机理研究的不足, 基于 SiO₂ 组成的多孔介质缝隙模型, 提出采用分子动力学方法进行模拟研究。根据模拟体系的微观结构, 采用平衡态分子动力学 (equilibrium molecular dynamics, EMD) 方法和非平衡态分子动力学 (nonequilibrium molecular dynamics, NEMD) 方法研究均相溶液在 SiO₂ 缝隙内的热导率变化过程, 分析 SiO₂ 完整缝隙和缺陷缝隙分子构象图和密度分布云图, 获得 SiO₂ 对甲烷水合物生成初期热导率的影响规律, 并进行微观机理分析。结果表明, 采用 EMD 方法得到含 SiO₂ 缝隙的均相溶液热导率均值为 0.53 W/(m·K), 均相溶液的热导率为 0.74 W/(m·K); 采用 NEMD 方法得到均相溶液、完整 SiO₂ 缝隙、缺陷 SiO₂ 缝隙的热导率分别为 0.986、0.581 和 0.439 W/(m·K)。采用 EMD 方法和 NEMD 方法均验证了 SiO₂ 缝隙的存在有利于甲烷水合物的生成和储存, 热导率模拟值均接近实验测量值, 含有缝隙的 SiO₂ 可明显降低模拟体系的热导率, 有利于甲烷水合物的生成和储存。

关键词: 化学热力学; 甲烷水合物; 密度分布; EMD; NEMD; SiO₂ 缝隙; 热导率

中图分类号: O642

文献标识码: A

DOI: 10.7535/hbkd.2025yx01007

Effect of SiO₂ on thermal conductivity of methane hydrate formation in early stage

LIU Yuanchao¹, ZHAO Tingting¹, LIU Xinhao¹, WANG Yuanning²

(1. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. China National Petroleum Corporation Ningxia Petrochemical Branch, Yinchuan, Ningxia 750026, China)

Abstract: In view of the lack of research on the microscopic thermal conductivity mechanism in the formation of methane hydrate in porous media, a molecular dynamics method was proposed to simulate the porous media gap model composed of SiO₂. According to the microstructure of the simulated system, EMD method and NEMD method were proposed to study the thermal conductivity change process of the homogeneous solution in the SiO₂ gap, and the molecular conformation diagram and density distribution cloud diagram of SiO₂ intact gap and defect gap were analyzed. The influence law of SiO₂ on the thermal

收稿日期: 2024-07-07; 修回日期: 2024-09-28; 责任编辑: 胡姝洋

基金项目: 国家自然科学基金 (51906018)

第一作者简介: 刘远超 (1977—), 男, 黑龙江五常人, 副教授, 博士, 主要从事微纳尺度传热、能源高效利用等方面的研究。

E-mail: liuyuanchao@bipt.edu.cn

刘远超, 赵婷婷, 刘新昊, 等. SiO₂ 对甲烷水合物生成初期热导率的影响[J]. 河北科技大学学报, 2025, 46(1): 60-66.

LIU Yuanchao, ZHAO Tingting, LIU Xinhao, et al. Effect of SiO₂ on thermal conductivity of methane hydrate formation in early stage [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2025, 46(1): 60-66.

conductivity in the initial stage of methane hydrate formation was obtained and the microscopic mechanism was analyzed. The results show that the mean thermal conductivity of the homogeneous solution with SiO₂ gap obtained by EMD method is 0.53 W/(m·K), and that of the homogeneous solution is 0.74 W/(m·K). The thermal conductivity of homogeneous solution, intact SiO₂ gap and defective SiO₂ gap obtained by NEMD method is 0.986, 0.581 and 0.439 W/(m·K), respectively. The EMD method and NEMD method are used to verify that the existence of SiO₂ gaps is conducive to the formation and storage of methane hydrate, and the simulated thermal conductivity values are close to the measured values. SiO₂ containing gaps can significantly reduce the thermal conductivity of the simulated system, which is conducive to the formation and storage of methane hydrate.

Keywords: chemical thermodynamics; methane hydrate; density distribution; EMD; NEMD; SiO₂ gap; thermal conductivity

甲烷水合物是一种具有特殊物理化学性质的清洁能源,研究甲烷水合物生成过程的热力学特性具有重要意义,而探究海底沉积物对甲烷水合物生成初期热导率的影响有助于揭示甲烷水合物生成过程的微观机理。甲烷水合物中的甲烷浓度远远超过其在水中的溶解度,且在海底沉积物中能够稳定存在。因此,以沉积物为介质,采用水合物形式储存甲烷气体前景可观^[1]。

目前,多孔介质中甲烷水合物的生成过程在国内外已有研究。王山榕等^[2]分析了多孔介质的粒径对甲烷水合物生成过程的影响,结果表明,多孔介质的粒径越小,越有利于水合物生成。EM等^[3]研究了高岭土纳米管中水合物的生成,认为原始黏土纳米管的孔隙尺寸和表面化学性质均符合气体储存材料的要求,可以作为吸附气体的载体。方翔宇等^[4]发现粒径为 30 nm 和 50 nm 的 SiO₂ 均对水合物生成及生长起促进作用,在粒径相同时, SiO₂ 质量分数越大,促进效果越明显。万丽华等^[5]研究发现,当温度高于 Debye 温度时,热导率随温度升高变化较小。王思敏^[6]研究发现,水合物热导率随水合物笼子占有率下降而降低。ROSENBAUM 等^[7]采用单侧瞬态平面仪技术测定出压缩甲烷水合物样品在 261.5~277.4 K 时的热导率为 0.68 W/(m·K)。陈强^[8]采用粒径为 0.18~0.35 nm 的天然海砂作为多孔介质,使用交叉热线法测得含饱和水的沉积物体系热导率为 0.77 W/(m·K)。

尽管多孔介质中水合物的生成过程已有研究,然而分子层面的机理分析亟待补充。为了研究沉积物中水合物的生成过程及沉积物对热导率的影响,本文拟采用分子动力学模拟方法,以含缝隙 SiO₂ 表示沉积物,分别采用平衡态分子动力学(equilibrium molecular dynamics, EMD)和非平衡态分子动力学(non-equilibrium molecular dynamics, NEMD)方法模拟纯水体系、完整 SiO₂ 缝隙和缺陷 SiO₂ 缝隙中不同温度条件下均相溶液中水合物的生成情况,并对模拟体系的导热过程进行微观结构及机理分析。

1 模型建立

采用 Materials Studio 软件搭建模拟体系,如图 1 所示。模拟体系上下两侧是 SiO₂ 组成的多孔介质缝隙,中间部分是水分子和甲烷分子组成的均相溶液。

根据 X 射线晶体衍射结果,SI 甲烷水合物晶胞包含 46 个水分子、8 个甲烷分子^[9]。本文在此晶胞分子数基础上扩大 16 倍,构建由水分子和甲烷分子组成的均相溶液,溶液中包含 736 个水分子、128 个甲烷分子。从 Materials Studio 晶体库中导入 SiO₂ 晶体结构后,使用 Build>symmetry>supercell 功能进行扩胞,搭建 SiO₂ 纳米簇,形成规则的 SiO₂ 缝隙。图 1 a) 中 SiO₂ 层高为 0.7 nm,图 1 b) 是有缺陷的 SiO₂ 缝隙和均相溶液组成的模拟体系,与图 1 a) 所示的体系作对比,研究不同结构的 SiO₂ 缝隙对甲烷水合物生成过程的热力学特性影响。图 1 b) 的 SiO₂ 层高为 1.4 nm,缺陷 SiO₂ 缝隙缺口大小为 0.267 2 nm×3 nm×1 nm。

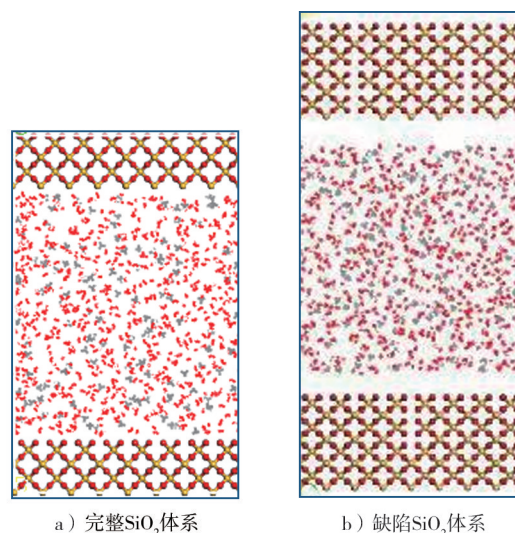


图 1 SiO₂ 体系初始构象图

Fig. 1 Initial configuration of SiO₂ system

采用 Lammmps 软件进行并行模拟计算,水分子采用 TIP4P/Ew^[10] 水模型,用 SHAKE 算法约束水分子的键长和键角,甲烷分子采用 OPLS-AA^[11] 力场,利用 Lennard-Jones 势能函数描述 SiO₂ 分子间及原子间的相互作用。使用 EMD 方法计算温度分别为 250、255、265、270、275、285 K 时,均相溶液和含 SiO₂ 缝隙均相溶液的热导率值;采用 NEMD 方法计算冷源温度为 250 K、热源温度为 275 K 时均相溶液热导率随时间的变化规律,在 30 ps 的 NVT 弛豫之后进行 20 ns 的 NPT 模拟,时间步长为 0.01 fs。

2 结果分析

2.1 密度云图分布

SiO₂ 纳米簇可吸附体系中游离的甲烷分子,其表面有利于甲烷分子的聚集,为甲烷水合物的生成和气体的储存提供了有利条件^[12]。为了观察 SiO₂ 缝隙对甲烷分子的吸附作用,图 2 显示了 10 ns 时 SiO₂ 缝隙内均相溶液的构象, SiO₂ 缝隙表面处聚集了大量的甲烷分子,图 3 为其密度分布云图。

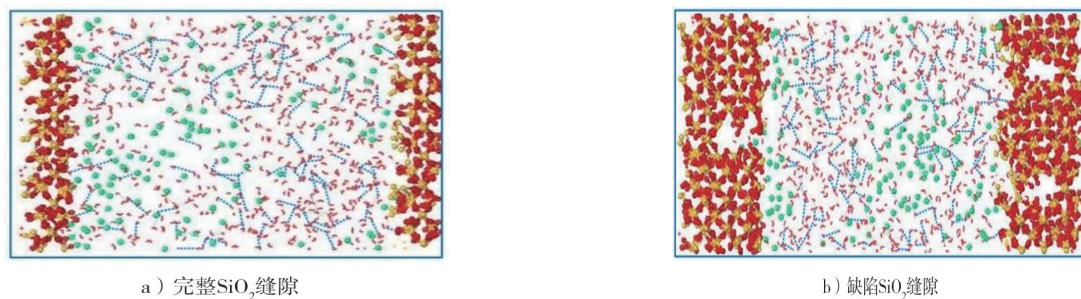


图 2 10 ns 时 SiO₂ 缝隙内的分子构象图

Fig. 2 Molecular configuration diagram of SiO₂ gap at 10 ns

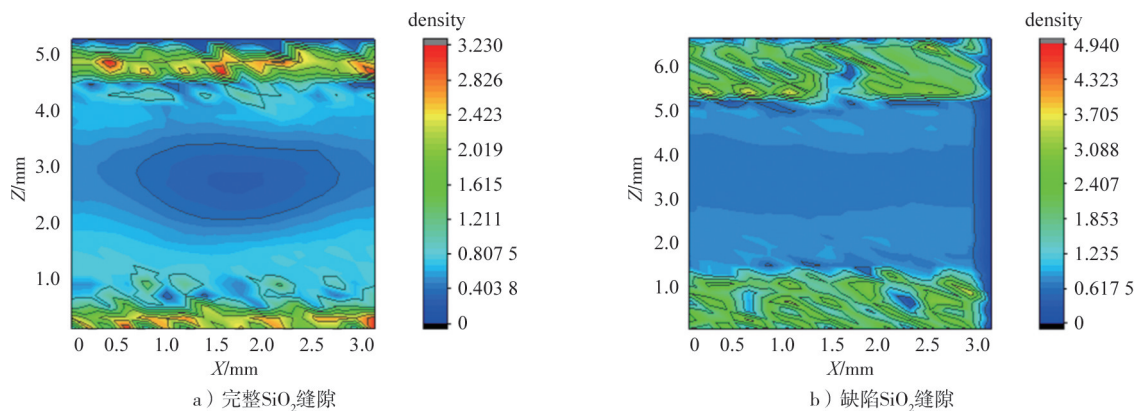


图 3 密度分布云图

Fig. 3 Density distribution cloud maps

图 2 中红色代表氧原子,黄色代表硅原子,蓝色代表碳原子,蓝色虚线表示水分子之间的氢键。在模拟时间段内,体系中还未大量生成规则的甲烷水合物,而是在水分子较为密集的区域生成不稳定水合物团簇。图 2 a) 中大量甲烷气体聚集在 SiO₂ 缝隙的一侧,水分子则涌向另一侧,生成不规则的水合物团簇。图 2 b) 中,甲烷分子分布较为均匀,不规则的 SiO₂ 表面增加了甲烷的吸附面积,为生成甲烷水合物提供更多的成核点^[13]。

结合分子构象图和密度分布云图可以发现,图 3 a) 中间部分的分子密度小,甲烷分子和水分子分别分布在 SiO₂ 缝隙两侧,图 3 b) 中水分子和甲烷分子分布较为均匀。这是由于 SiO₂ 缝隙存在缺陷,与均相溶液接触面积增大,因此水分子和甲烷分子的运动范围更广,生成甲烷水合物的区域较为分散,有利于甲烷气体储存。综合图 2 a) 和图 3 a) 可以观察到水合物不规则团簇在固液界面处大量生成,甲烷气体吸附在 SiO₂ 缝隙表面,运动幅度变小,与游离的水分子充分接触,有利于甲烷水合物生成,满足水合物界面成核假说^[14]。

2.2 热导率计算

分子动力学计算热导率的常用方法有 EMD 和 NEMD。EMD 方法的理论依据是线性响应理论,通过

模拟系统的平衡态进而获得热导率,主要通过 Green-Kubo 方法实现。NEMD 方法则是以施加温差或施加加热流的方法对系统施加扰动,建立非稳态导热过程,利用 Fourier 导热定律计算热导率^[15]。相比之下,EMD 方法理论上采用周期性边界条件可以实现计算无限大的体系,但是该方法得到收敛的热流量需要较长的弛豫时间,计算量较大。NEMD 则具有较好的收敛性,但早期的 NEMD 方法在能量守恒方面存在一些问题,经过修正得到了改善^[16-17]。

2.2.1 采用 EMD 方法计算热导率

为验证模型的可靠性,首先采用 EMD 方法,通过热导率自相关函数是否收敛来判断模型的合理性,计算常压下均相溶液在温度分别为 250、255、265、270、275、285 K 时的热导率值。根据上节分析,温度为 275 K 时,模拟体系主要为不规则的水合物,状态为固态。固体中的能量传输依赖于晶格振动形式的原子运动。在非导体中,能量通过晶格波(声子)传递;在导体中,能量通过晶格波和自由电子 2 种方式传递。

声子是“晶格振动的简正模能量量子”,热传导的过程是声子间的能量交换过程。温度高的地方,质点晶格振动较强,邻近的质点温度低,晶格振动弱,通过质点间的相互作用,振动较弱的质点在振动较强的质点影响下,振动加剧,这个过程热量发生了转移,从高温传到低温,产生热传导。

EMD 模拟是利用 Green-Kubo 方法^[18-19]将热流自关联函数对一定关联时间进行积分以得到热导率。在两体势作用下,热通量 J 和热导率 k 计算见式(1)和(2)。

$$J = \frac{1}{V} \left\{ \sum_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} [F_{ij}(\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j)] r_{ij} \right\}, \quad (1)$$

$$k_{uv}(t) = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^t \langle \mathbf{J}_u(0) \mathbf{J}_v(t) \rangle dt \frac{n!}{r! (n-r)!}, \quad (2)$$

式中: e_i 为每个原子的能量; V 为模拟体系的体积; \mathbf{v}_i 、 \mathbf{v}_j 为速度矢量; \mathbf{F}_{ij} 为粒子 i 受到粒子 j 的作用力; r_{ij} 为粒子 i 、 j 之间的距离; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度; $\langle \mathbf{J}_u(0) \mathbf{J}_v(t) \rangle$ 是热流自相关函数(HCACF)在不同时间起点的平均。

图 4 中均相溶液和完整 SiO₂ 缝隙内均相溶液的热流自相关函数均收敛,证明本文模型和模拟过程的可靠性。均相溶液在 16 ns 时收敛,而 SiO₂ 缝隙内均相溶液收敛时间更短,在 14 ns 左右,说明 SiO₂ 缝隙的存在可以降低均相溶液的热导率,有利于水合物的储存。

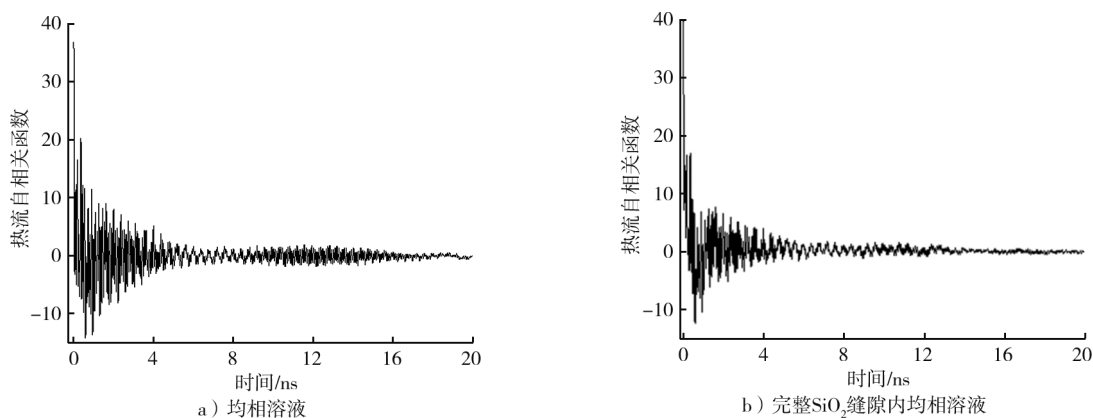


图 4 热流自相关函数

Fig. 4 Heat flow autocorrelation function

采用 EMD 方法模拟了不同温度下 SiO₂ 缝隙对均相溶液热导率的影响,如图 5 所示。从图 5 中的数据可以得到, SiO₂ 缝隙内均相溶液热导率值为 0.53 W/(m·K),均相溶液的热导率为 0.74 W/(m·K),模拟结果处于 0.45~0.79 W/(m·K)之间,与 ROSENBAUM 等^[7]的实验测量结果较为接近,且在相同温度下, SiO₂ 缝隙内的均相溶液热导率值低于均相溶液热导率值。与实验测量的 SI 甲烷水合物热导率值相比^[7],模拟的 SiO₂ 缝隙内热导率值明显偏低,原因是 SiO₂ 缝隙增加了均相溶液的声子散射,导致热导率明显降低。

SiO₂ 体系热导率降低,表明富含 SiO₂ 的沉积物均可作为良好的甲烷水合物储存介质。图 5 中均相溶液与 SiO₂ 缝隙内均相溶液热导率的变化趋势与温度的相关性不明显,这与实验得到的结论一致。此结论表明 2 种体系在模拟温度下主要以不稳定水合物团簇的形式存在,因此热导率变化对温度的依赖性较小。

2.2.2 采用 NEMD 方法计算热导率

EMD 方法适用于给定初始温度、不受外界其他变量干扰的体系。为研究给定温差对均相溶液热导率的影响,本文采用 NEMD 方法,通过在模拟体系两侧(Z 方向)外部施加温差向体系施加扰动,达到稳态后统计结构中的热流分布,进而计算出中间部分水合物的热导率。非平衡态分子动力学热导率的计算公式如式(3)所示,其中 A 为传热面积, ΔT 为温度梯度。

$$\kappa = -\frac{J}{A \times \Delta T} \quad (3)$$

热传导模型如图 6 所示,冷、热源设置在 Z 方向两侧,温度分别为 250 和 275 K, SiO_2 层为固定端,传热区为均相溶液。

为了计算模拟时间段内体系的温度梯度,分别将纯水体系、完整 SiO_2 体系和缺陷 SiO_2 体系沿 Z 方向分为 30、52 和 66 份,保持传热区长度接近,每 100 000 步更新 1 次,一共更新 100 次。

图 7 为 3 种体系(黑色表示纯水体系,蓝色代表完整 SiO_2 体系,红色代表缺陷 SiO_2 体系)在升温过程的能量-时间变化的曲线,能够反映出体系内水合物生成是否达到平衡。能量变化曲线波动小,几乎接近直线,说明 3 种体系在模拟 10 ns 后接近稳定状态。能量曲线的斜率代表热流,斜率越大,导热系数越高。从图 7 可以看出,体系两侧存在温差时,单位时间体系内以导热的方式通过中间部分传递的热量从大到小依次排序为均相溶液、缺陷 SiO_2 缝隙和完整 SiO_2 缝隙。通过含缝隙 SiO_2 的热量较低,有利于甲烷水合物储存。有缺陷的 SiO_2 缝隙对热量传递也存在一定的削弱作用。均相溶液不受 SiO_2 缝隙的限制,热量传递不受影响,与有 SiO_2 缝隙的体系相比,水合物生成过程不稳定。

图 8 为 10 ns 时完整 SiO_2 缝隙传热区的温度变化规律曲线,可以看出传热区域内的温度随位移变化曲线可近似拟合成直线,其斜率为该时刻的温度梯度。

在求出各时刻的温度梯度后,即可得到体系的热导率随时间变化的曲线,如图 9 所示。图 9 中,蓝色代表均相溶液,黑色代表缺陷 SiO_2 体系,红色代表完整 SiO_2 体系。从图 9 可以看出,均相溶液中的传热区热导率波动较大,热导率平均值为 $0.986 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。完整 SiO_2 体系传热区热导率波动较为平缓,热导率平均值为 $0.40896 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,与文献[11]的实验测量值接近。缺陷 SiO_2 体系的传热区热导率变化幅度处于两者之间,热导率平均值为 $0.896 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。在波动趋于平稳后,3 种体系最终的热导率分别为 $0.986 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、 $0.581 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和 $0.439 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。导致热导率随时间波动较大的主

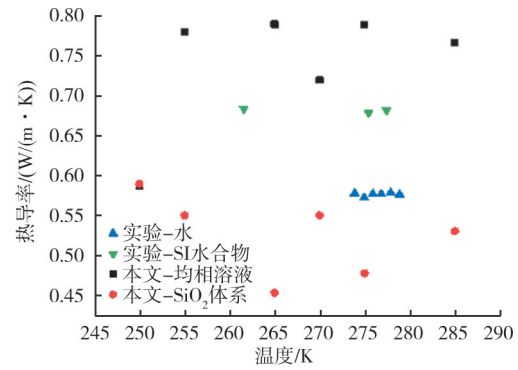


图 5 热导率随温度变化规律

Fig. 5 Variation of thermal conductivity with temperature

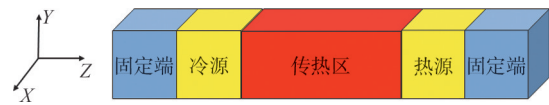


图 6 热传导模型

Fig. 6 Heat conduction model

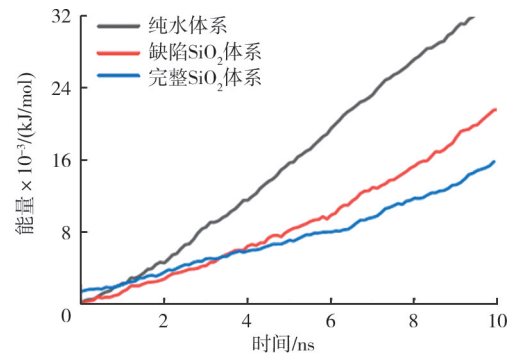


图 7 能量-时间变化曲线

Fig. 7 Energy-time variation curve

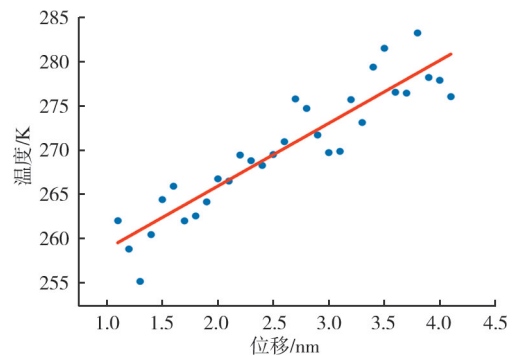


图 8 10 ns 时规则 SiO_2 体系传热区的温度变化规律

Fig. 8 Temperature variation regularity in the heat transfer zone of regular SiO_2 system at 10 ns

要原因包括:热流从热源处向冷源处传递,导致原子速度变大,从而引起体系内部温度剧烈波动,体系处于非稳态,粒子运动较强;模拟过程中产生了声子倒逆现象, SiO₂ 缝隙的存在减缓了声子倒逆现象,因此波动小于均相溶液。均相溶液处于非稳态时间较长,不利于水合物的生成和储存。

与 EMD 方法相比, NEMD 方法收敛速度更快。两者在计算含 SiO₂ 缝隙均相溶液的热导率时得到的结果相近,均接近实验测量的海底沉积物缝隙中水合物的热导率值,但能量波动较大,导致 NEMD 模拟测量的均相溶液热导率高于实验测量的 SI 型水合物的热导率值 (0.49~0.77 W/(m·K)),说明 NEMD 方法在计算均相溶液热导率能量守恒方面仍存在问题。

3 结 语

采用分子动力学方法研究了海底沉积物对甲烷水合物生成初期热导率的影响,模拟了完整 SiO₂ 缝隙和缺陷 SiO₂ 缝隙内均相溶液热导率随时间和温度的变化,主要结论如下。

1)通过分析 10 ns 时 SiO₂ 完整缝隙和缺陷缝隙分子构象图和密度分布云图,发现缺陷 SiO₂ 表面增加了甲烷的吸附面积,为生成甲烷水合物提供更多的成核点,同时缺陷 SiO₂ 缝隙内甲烷水合物生成更均匀,储气率更高。

2)采用 EMD 方法得到了均相溶液和 SiO₂ 缝隙内均相溶液的热导率。均相溶液和 SiO₂ 缝隙内均相溶液热导率的变化趋势与温度的相关性不明显。SiO₂ 缝隙内均相溶液热导率均值为 0.53 W/(m·K),均相溶液的热导率为 0.74 W/(m·K),热导率模拟值接近实验测量值。

3)采用 NEMD 方法得到了均相溶液、完整 SiO₂ 缝隙和缺陷 SiO₂ 缝隙内均相溶液热导率在固定温差下随时间的变化情况。稳定后,3 种体系的热导率分别为 0.986、0.581 和 0.439 W/(m·K),SiO₂ 缝隙内的均相溶液热导率接近实验测量值,而均相溶液处于非稳态时间较长,不利于甲烷水合物的生成和储存。

4)采用 EMD 方法和 NEMD 方法均验证了 SiO₂ 缝隙的存在有利于甲烷水合物的生成和储存,缺陷 SiO₂ 缝隙内更利于甲烷水合物储存。

本文模拟了甲烷水合物生成初期的密度分布和热导率变化,模拟时间较短,体系内未生成大量的规则笼状甲烷水合物,同时本文搭建的 SiO₂ 缝隙结构简单,而实际多孔介质结构更为复杂。因此,在后续研究中,拟搭建更加完善的多孔介质模型,并适当增加模拟时间,研究不同类型规则的甲烷水合物的生成情况。

参考文献/References:

- [1] NAIR V C, GUPTA P, SANGWAI S. Natural gas production from a Marine clayey hydrate reservoir formed in seawater using depressurization at constant pressure, depressurization by constant rate gas release, thermal stimulation, and their implications for real field applications[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(4): 3108-3122.
- [2] 王山榕, 刘卫国, 杨明军, 等. 多孔介质内甲烷水合物生成动力学研究[J]. 热科学与技术, 2019, 18(3): 173-178.
WANG Shanrong, LIU Weiguo, YANG Mingjun, et al. Kinetics of methane hydrate formation in porous media[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2019, 18(3): 173-178.
- [3] EM Y, STOPOREV A, SENENOV A, et al. Methane hydrate formation in halloysite clay nanotubes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(21): 7860-7868.
- [4] 方翔宇, 宁伏龙, 欧文佳, 等. 井筒条件下疏水纳米 SiO₂ 对水合物形成的影响[J]. 中国科技论文, 2021, 16(4): 370-376.
FANG Xiangyu, NING Fulong, OU Wenjia, et al. Effect of hydrophobic nano-SiO₂ on hydrate formation in wellbore[J]. China Sciencepaper, 2021, 16(4): 370-376.
- [5] 万丽华, 梁德青, 吴能友, 等. 甲烷水合物导热机理的分子动力学模拟[J]. 中国科学(化学), 2012, 42(1): 52-59.
WAN Lihua, LIANG Deqing, WU Nengyou, et al. Molecular dynamics simulation on the mechanisms of thermal conduction in methane hydrates[J]. Scientia Sinica Chimica, 2012, 42(1): 52-59.

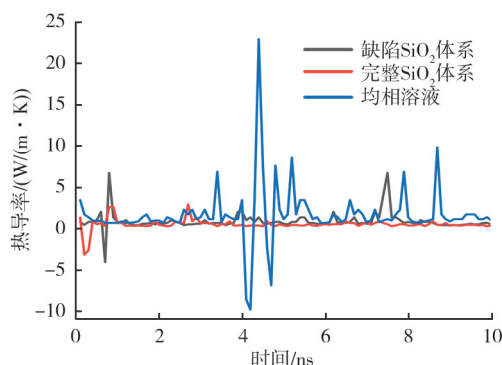


图 9 均相溶液(蓝色)、缺陷 SiO₂ 体系(黑色)和完整 SiO₂ 体系(红色)热导率变化图

Fig. 9 Thermal conductivity changes of pure water system (blue), defective SiO₂ system (black) and regular SiO₂ system (red)

- [6] 王思敏. 基于分子动力学的天然气水合物生长过程模拟及热导率计算[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
WANG Simin. Simulation of the Growth Process and Calculation of Thermal Conductivity of Natural Gas Hydrate Based on Molecular Dynamics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [7] ROSENBAUM E J, ENGLISH N J, JOHNSON J K, et al. Thermal conductivity of methane hydrate from experiment and molecular simulation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(46): 13194-13205.
- [8] 陈强. 多孔介质中天然气水合物动态聚散过程的热物性响应及热分析应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
CHEN Qiang. Thermal Properties Response and Thermal Analysis Technique Application of Natural Gas Hydrates During the Dynamic Formation and Dissociation Process in Porous Media[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [9] 刘瞻. 水合物成核过程及动力学抑制剂对其影响的模拟研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2019.
LIU Zhan. Molecular Simulation of Hydrate Nucleation and the Influence of Kinetic Hydrate Inhibitors on It[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2019.
- [10] SIANI P, FRIGERIO G, DONADONI E, et al. Modeling zeta potential for nanoparticles in solution: Water flexibility matters[J]. *The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces*, 2023, 127(19): 9236-9247.
- [11] ROBERTSON M J, YUE Qian, ROBINSON M C, et al. Development and testing of the OPLS-AA/M force field for RNA[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2019, 15(4): 2734-2742.
- [12] NGUYEN N N, NGUYENA V, STEELK M, et al. Interfacial gas enrichment at hydrophobic surfaces and the origin of promotion of gas hydrate formation by hydrophobic solid particles[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(7): 3830-3840.
- [13] 李香璇, 崔卫, 马挺, 等. 多孔通道内 CO₂ 水合物生成特性实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2024, 45(6): 1773-1779.
LI Xiangxuan, CUI Wei, MA Ting, et al. Experimental study on the formation characteristics of CO₂ hydrate in porous media[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2024, 45(6): 1773-1779.
- [14] HAWTIN R W, QUIGLEY D, RODGER P M. Gas hydrate nucleation and cage formation at a water/methane interface[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10(32): 4853-4864.
- [15] 曹炳阳. 一种模拟热导率的非平衡分子动力学方法[J]. *计算物理*, 2007, 24(4): 463-466.
CAO Bingyang. A nonequilibrium molecular dynamics method for thermal conductivity simulation[J]. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2007, 24(4): 463-466.
- [16] FAYAZ-TORSHIZI M, XU Weilun, VELLA J R, et al. Use of boundary driven nonequilibrium molecular dynamics for determining transport diffusivities of multicomponent mixtures in nanoporous materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2022, 126(5): 1085-1100.
- [17] IIDA S, TOMOSHI K. Free energy and kinetic rate calculation via non-equilibrium molecular simulation: Application to biomolecules[J]. *Biophysical Reviews*, 2022, 14(6): 1303-1314.
- [18] CALDERÍN L, KARASIEV V V, TRICKEY S B. Kubo-greenwood electrical conductivity formulation and implementation for projector augmented wave datasets[J]. *Computer Physics Communications*, 2017, 221: 118-142.
- [19] PANOUKIDOU M, WAND C R, CARBONE P. Comparison of equilibrium techniques for the viscosity calculation from DPD simulations[J]. *Soft Matter*, 2021, 17(36): 8343-8353.