

## 激光拉曼光谱在气体水合物研究中的应用

付娟<sup>1,2,5</sup>, 吴能友<sup>2,4</sup>, 卢海龙<sup>3</sup>, 邬黛黛<sup>2\*</sup>, 苏秋成<sup>2</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640
2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640
3. 北京大学工学院, 北京 100871
4. 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071
5. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 天然气水合物是一种重要的潜在能源。用激光拉曼光谱法表征气体水合物能够为研究水合物形成机理和开采方法提供重要信息。系统介绍了激光拉曼光谱法的基本原理, 综述了激光拉曼光谱仪在气体水合物微观表征上的各种实际应用。通过激光拉曼测试可分析水合物气体组成、推测结构类型, 再利用经验公式或者相对定量法可计算出其大/小笼的气体占有率和水合数; 利用原位拉曼技术可以观测水合物形成和分解的微观过程, 解析气体分子进入和离开笼子的进程、进行水合物形成和分解过程中气体浓度变化及水合物形成过程中气体溶解度的测定, 辨识水合物系统中的相变过程, 进而研究水合物形成和分解动力学; 激光拉曼光谱法还可用于研究超高压条件下气体水合物的结构及其变化过程。原位拉曼光谱能够对深海天然气水合物及其环境在原位进行表征; 利用拉曼成像技术可以对水合物晶体表面进行系统测定, 探求气体组分在晶体表面的分布。随着激光拉曼技术的发展及与其他设备联用水平的提高, 激光拉曼光谱仪向便携, 高灵敏度发展, 能够更广泛深入地进行气体水合物微观研究。

**关键词** 激光拉曼; 天然气水合物; 原位表征; 拉曼成像

中图分类号: O657.37 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2015)11-2996-07

### 引言

天然气水合物是在一定条件下(合适的温度、压力、气体饱和度、盐度等), 由水和气体分子(以甲烷为主)形成的类冰状的笼形结晶化合物。水合物具有很强的天然气储藏能力, 理想结构 I 型的天然气水合物可以包含 164 倍标准状态下的甲烷气。天然气水合物的碳当量相当于全世界已知煤炭、石油和天然气总储量的两倍<sup>[1]</sup>, 因此, 它是一种重要的潜在能源, 有可能成为 21 世纪的新型能源。由于水合物具有特殊的笼型结构且具有强大的储气能力, 是一种高能量密度的固体材料, 它有可能被用于天然气的固体存储和运输<sup>[2]</sup>, 也有可能用于储存 CO<sub>2</sub> 以达到缓和地球温暖化的目的。

随着天然气水合物勘探开发和应用研究的逐步深入, 对

水合物的气体组成、结构特征等需要更详细的了解, 因此天然气水合物微观测试分析和表征有关技术越来越得到重视, 其中激光拉曼光谱法已被证明是一种有效的方法。自 1975 年首次将激光拉曼光谱法用于卤素水合物研究<sup>[3]</sup>, 因其能够获得水合物的结构、组成、笼占有率、水合数等重要参数, 已被广泛地用于水合物分析<sup>[4-6]</sup>。为了更好地利用激光拉曼光谱法进行水合物微观测试分析和表征, 本文将综述该方法在水合物研究中的实际应用, 并指出未来发展方向。

### 1 激光拉曼的基本原理

根据经典力学理论<sup>[7]</sup>, 单束光照射样品时, 光作为具有一定强度的电磁波与样品分子发生作用, 电磁波的电场( $E$ )将使分子极化, 产生电偶极矩( $P$ )。

收稿日期: 2014-08-12, 修订日期: 2014-11-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273022 和 41003010), 中国科学院重点部署项目(KGZD-EW-301), 国家海洋地质专项项目(GHZ2012006003 和 GZH201400309), 中国科学院广州能源研究所所长创新基金培育专项(y307p51001)和中国科学院-国家外国专家局创新团队国际合作伙伴计划联合资助

作者简介: 付娟, 女, 1982 年生, 中国科学院广州能源研究所工程师 e-mail: fujuan@ms.giec.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: wudd@ms.giec.ac.cn

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi f t) + \frac{1}{2} q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} \cdot \{ \cos[2\pi(f - f_m)t] + \cos[2\pi(f + f_m)t] \} \quad (1)$$

其中  $\alpha$  为分子的极化率，取决于分子的振动频率，光波频率  $f$ ， $E_0$  为振荡电场的振幅， $q_0$  为分子振动振幅， $f_m$  为分子频率。式(1)表明了偶极随频率变化的关系，三种频率分别为：

(1)  $f$  振幅为  $\alpha_0 E_0$ ；(2)  $f - f_m$  其振幅为  $\frac{1}{2} q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0}$ ；(3)  $f + f_m$  其振幅为  $\frac{1}{2} q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0}$ 。因此在拉曼谱图上可以得到三个峰：频率为  $f$  的瑞利散射，位于其左边频率为  $f - f_m$  的斯托克斯散射，位于其右边频率为  $f + f_m$  的反-斯托克斯散射，见图 1。

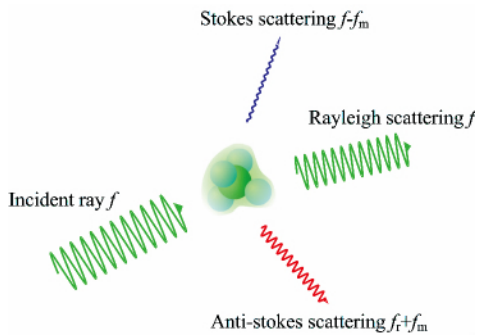


Fig 1 Three kinds of light scattering: Rayleigh scattering, Stokes scattering, Anti-stokes scattering

式(1)适用于分子的振动和转动，但在转动中，必须考虑同一电场下分子向两个不同方向转动的作用，因此诱导偶极矩与转动频率的关系可表示如下

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi f t) + \frac{1}{2} q_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} \cdot \{ \cos[2\pi(f - 2f_r)t] + \cos[2\pi(f + 2f_r)t] \} \quad (2)$$

其中  $f_r$  为转动频率。当分子的振动不能改变分子的极化率， $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} = 0$ ，只有激发光频率对偶极作用，没有拉曼活性。

因此要获得振动和转动的拉曼散射， $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial t} \right)_{q=0} \neq 0$ 。

同核双原子分子，如  $O_2$ ， $H_2$  和  $N_2$  等因发生极化，虽不具备红外活性，但具备拉曼活性。而单原子分子如 He 和 Ar 等惰性分子，不发生极化，因此没有拉曼活性。 $CO_2$  存在三种振动，对称伸缩振动，弯曲振动和非对称伸缩振动，只有对称伸缩振动的极化率发生变化，因而有拉曼活性，然而近简并态的对称弯曲振动和非对称伸缩振动的不和谐耦合，产生了拉曼光谱中费米共振效应  $f^+(f_1)$ ， $f^-(2f_2)$ 。 $CO_2$  在水合物笼中时其拉曼峰值为 1 277 和 1 381  $cm^{-1}$ ，液态  $CO_2$  的峰值为 1 281 和 1 387  $cm^{-1}$ [8]。

## 2 激光拉曼在气体水合物研究中的基本原理

当甲烷存在于 s I 和 s II 不同类型的水合物中时，C—H 的对称伸缩振动因受局部分子环境轻微不同的影响，而具备略有差别的振动频率(详见表 1)。水分子的电场造成了 s I

水合物的  $5^{12}$ ， $5^{12}6^2$  笼型对称性的区别，也使甲烷在这两种笼中的力常数略有不同，从而使甲烷分子的电子结构也发生相应变化，因为这些原因甲烷分子在  $5^{12}$  笼型中的完全对称模式频率 A1 为 2 916  $cm^{-1}$  与其在  $5^{12}6^2$  笼中的 2 904  $cm^{-1}$  不同，且两者都与气态(2 914  $cm^{-1}$ )不同[9]。总而言之，气体水合物笼内气体分子因受不同类型笼中局部分子环境的影响，其不同笼中的拉曼位移略有不同，水合物态与气态的拉曼峰位也不同(见表 1)。

Table 1 Raman shifts of gases in different gas hydrates<sup>[10-12]</sup>

组分	波数/ $cm^{-1}$	备注
CH <sub>4</sub>	2 904	C—H stretching, s I large cage
	2 915	C—H stretching, s I small cage
	2 904	C—H stretching, s II large cage
	2 914	C—H stretching, s II small cage
	2 905	C—H stretching, sH medium cage
	2 913	C—H stretching, sH small cage
	2 918	C—H stretching, gas
	2 891. 2, 2 946. 2	C—H stretching, s I large cage
	1 000. 9	C—C stretching, s I large cage
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2 887. 3, 2 942. 3
992. 9		C—C stretching, s II large cage
994. 5		C—C stretching, gas
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2 870, 2 878. 5, 2 984	C—H stretching, s II large cage
	878. 5, 1 054, 1 157. 5	C—C stretching, s II large cage
	871. 3	C—C stretching, gas
SO <sub>2</sub>	1 146	S—O stretching, s I large cage
	1 151	S—O stretching, s I small cage
H <sub>2</sub> S	2 593	S—H stretching, s I large cage
	2 604	S—H stretching, s I small cage
CO <sub>2</sub>	1 287, 1 383	C—O stretching, Liquid
	1 277, 1 381	C—O stretching, s I large cage
H <sub>2</sub>	4 121~4 130	H—H stretching, s II small cage
	4 143~4 149	H—H stretching, s II large cage
O <sub>2</sub>	1 550	O—O stretching, O <sub>2</sub> in s II clathrate
	1 555	Gas
N <sub>2</sub>	2 326	N—N stretching, N <sub>2</sub> in s II clathrate
	2 331	Gas

装备有共聚焦显微镜的显微激光拉曼光谱仪，能够使激光准确地入射于选定的试样待测区域，同时能收集来自该区域的拉曼散射光，显微镜和共聚焦的结合使得水合物测试能够快速找到目标晶体，进行精准测试。气体水合物样品一般置于低温样品池中。通过光纤探头或激光导角，将激光和拉曼散射光收集，从而实现气体水合物原位拉曼表征。

## 3 激光拉曼光谱法在天然气水合物组成和结构研究中的应用

激光拉曼光谱法能够提供水合物气体组成、结构类型、

笼子占有率、水合数、笼内容体分子动力学等有价值信息。同时拉曼可以研究分子的转动和振动谱,能够知道客体分子的转动和振动行为,并进一步研究客体分子在笼中的行为。

### 3.1 对未知组分混合气体水合物的组成进行分析

天然气水合物一般由多组分气体与水分子组成,可根据激光拉曼特征峰对水合物气体组成进行定性分析。表 1 为常见水合物气体组分的拉曼位移,主要列出了伸缩振动,而弯曲振动信号相对较弱。同种气体分子在不同水合物结构类型的不同笼型中,拉曼峰位置有一定差别,由此可推测水合物的气体组成及其在结构中的位置。

### 3.2 间接确定气体水合物的结构

通过 X-射线晶体衍射研究得到已知水合物结构类型主要包括三种: s I, s II 和 sH, 晶体参数及晶胞结构见表 2。水合物的结构类型取决于客体分子类型及大小<sup>[10]</sup>, 而由混合气体生成的水合物, 其结构类型有时与气体的组成比例有关, 如同是 I 型水合物形成气体的甲烷和乙烷以一定比例混合时可形成 II 型水合物。气体分子在水合物笼子中的存在, 基本上是小分子进入小笼, 大分子进入大笼。单组分气体如 CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 通常形成 s I 型水合物, 大分子如 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 以及小分子如 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar 和 Kr 通常形成 s II 型水合物<sup>[13]</sup>。

Table 2 Crystal structure and type of gas hydrates<sup>[7, 14]</sup>

Hydrate crystal structure	sI		sII		sH		
	Small	Large	Small	Large	Small	Medium	Large
Cavity type	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>	5 <sup>12</sup>	4 <sup>3</sup> 5 <sup>6</sup> 6 <sup>3</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>8</sup>
Average cavity radius, Å	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Number of cavities per unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Number of waters per unit cell	46		136		34		

一般来说, 笼越小, 晶格中气体与水分子之间的相互作用越大, 拉曼峰位移也越大。因此, 气体分子的拉曼位移可以用来研究分子在不同类型水合物大笼或小笼中的存在形态。图 2 为阿拉斯加北坡 Elbert 山、南太平洋非洲 (ZaiAngo and Neris II 项目) 和挪威海不同站点天然气水合物激光拉曼谱图。或是因为水合物本身形成条件的不同, 或是因为仪器的差别, 不同研究人员报告的不同站点水合物 C—H 位移略有差异。~2 902 和 ~2 914 cm<sup>-1</sup> 的双峰为 s I 型水合物大笼小笼中甲烷的 C—H 伸缩振动。对于甲烷水合物, 甲烷的 C—H 在同一水合物结构 (s I 和 s II) 中大小笼的拉曼频率差异约为 12 cm<sup>-1</sup>, 同一笼类型 (大笼或小笼) 不同结构 (s I 和 s II) 的拉曼频率差异为 1 cm<sup>-1</sup> (1 cm<sup>-1</sup> 可能为测试误差), 因此, 我们可用拉曼频率差异判断笼型。拉曼光谱强度与不同类型笼中的分子数量成正比, s I 型水合物中大笼 (5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>) 和小笼 (5<sup>12</sup>) 与 s II 型水合物中大笼 (5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>) 和小笼 (5<sup>12</sup>) 的数量比分别为 3 : 1 和 1 : 2, 因此可以根据水合物中大笼小笼的拉曼峰面积比来间接确定水合物的结构类型<sup>[15]</sup>。

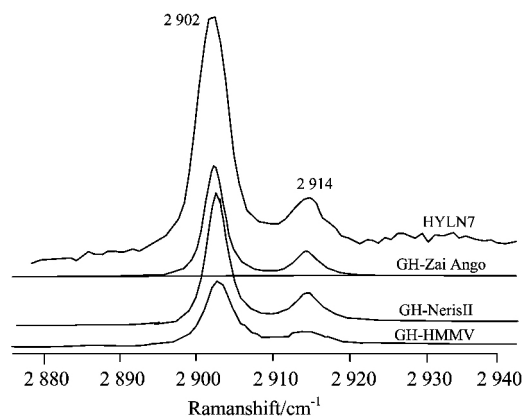


Fig 2 Raman spectra of natural hydrates collected at different sites<sup>[16, 17]</sup>

### 3.3 计算水合数和笼占有率

#### 3.3.1 甲烷水合物

笼占有率为客体分子占有的笼数与总水合物笼数的比值, 可影响水合物晶体的气体容量<sup>[18]</sup>。通过甲烷水合物的拉曼测试获得两个拉曼强度  $I_L$  和  $I_S$ ,  $I_L$  为大笼拉曼强度 (2 904 cm<sup>-1</sup>) 和  $I_S$  为小笼拉曼强度 (2 915 cm<sup>-1</sup>)。为了计算气体水合物晶体水合数, 假定甲烷分子的横截面及其极性在大小笼中几乎一致,  $I_L/I_S$  可定量地认为是拉曼峰强度之比。

在 s I 型水合物中, 大笼数是小笼数的三倍, 所以甲烷的笼占有率在大笼和小笼中的占有率<sup>[19]</sup> 为

$$\frac{\theta_L}{\theta_S} = \frac{I_L}{3I_S} \quad (3)$$

在没有客体分子间相互作用和主体晶格扭曲的情况下, s I 型水合物水分子在空晶格中与冰之间的化学势能差  $\Delta\mu_w^0$

$$\Delta\mu_w^0 = -RT[3\ln(1 - \theta_L) - \ln(1 - \theta_S)]/23 \quad (4)$$

其中  $\Delta\mu_w^0$  为 1 297 J · mol<sup>-1</sup>。由式 (3) 和式 (4) 可计算出绝对笼占有率  $\theta_L$  和  $\theta_S$ 。

天然气水合物通常可以表述为  $M \cdot nH_2O$ , 其中  $M$  为水合物中气体分子,  $n$  为水合数。测量的晶体水合数  $n_c^{[20]}$  为

$$n_c = \frac{23}{(3\theta_L + \theta_S)} \quad (5)$$

#### 3.3.2 s II 型气体水合物及多组分气体水合物

对于 s II 型水合物及多组分气体水合物, 可通过气相色谱法确认各组分的浓度, 然后再结合峰位置及面积确认水合数及笼子占有率。Kumar 等将拉曼光谱与气相色谱结合采取摩尔平衡法, 测得了 s II 型水合物中甲烷、乙烷、丙烷混合气体中的笼子占有率和水合数。

笼子占有率<sup>[21]</sup> 为

$$2\theta_{S-M} + \theta_{L-M} = M_M \quad (6)$$

$$\theta_{L-M}/2\theta_{S-M} = I_{L-M}/I_{S-M} \quad (7)$$

其中  $\theta_{S-M}$  和  $\theta_{L-M}$  分别为甲烷在小笼和大笼中的占有率,  $M_M$  为混合气体中甲烷的摩尔百分比,  $I_{L-M}/I_{S-M}$  为大笼与小笼的拉曼强度比。乙烷和丙烷没有进入小笼, 而是进入大笼, 由气相色谱测定得到的乙烷、丙烷的摩尔百分比, 与计算得到大笼中甲烷的摩尔百分比, 就可算出乙烷、丙烷在大笼中

的占有率<sup>[21]</sup>。

混合气体水合物的水合数<sup>[21]</sup>为

$$n = \frac{nH_2O}{2\theta_{S(CH_4)} + \theta_{L(CH_4)} + \theta_{L(C_2H_6)} + \theta_{L(C_3H_8)}} \quad (8)$$

表 3 为实际天然水合物样品和合成水合物样品的水合数和笼占有率。Lu 等用 XRD, Raman 和 NMR 对从阿拉斯加北坡地层获得的 Elbert 山天然气水合物样品进行了表征, 结果表明该气体水合物结构为 s I 型, 水合数为 6.1, 且激光拉曼结果与 XRD 和 NMR 一致<sup>[16]</sup>。Chazallon 等用激光拉曼

分析了从西非边缘在南大西洋(ZaiAngo 和 Neris II 项目)和挪威海(Hakon Mosby 泥火山)多个站位取出的天然水合物样品为 s I 水合物, 大小笼比介于 0.80~8.86 之间<sup>[17]</sup>。Liu 等用激光拉曼测定了不同粒度石英砂中甲烷水合物的结构及分解行为, 结果显示不同粒度石英砂中形成的水合物结构、笼子占有率、水合数与在没有石英砂存在的情况下合成的纯甲烷水合物相似, 表明石英砂粒度对水合物结构没有显著影响<sup>[22]</sup>。

Table 3 Cage occupancy and hydrate number of synthetic and natural gas hydrates

Gas hydrates	Cage occupancy			hydrate number	structure	Ref.
	$\theta_{S, M}$	$\theta_{L, M}$	$\theta_{L, X}$			
Synthetic CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>	0.190	0.355	0.632	7.30	s II	[10]
Mallik	0.84 ± 0.08	0.97	—	6.1 ± 0.1	s I	[23]
Blake Ridge	0.78	0.97	—	6.2 ± 0.3	s I	[20]
offshore Vancouver Island 2.64~2.84 mbsf	0.86(9)	0.97(1)	—	6.1 ± 0.1	s I	[24]
Synthetic CH <sub>4</sub> in silica sands	0.939 ± 0.031	0.965 ± 0.007	—	6.00 ± 0.01	s I	[22]
Eastern Nankai Trough	0.810 ± 0.085	0.974 ± 0.004	—	6.17 ± 0.12	s I	[18]
Mount Elbert	0.988	0.917	—	6.15	s I	[16]
Lake Baikal	0.86 ± 0.01	0.97 ± 0.00	—	6.1	s I	[25]
Synthetic CH <sub>4</sub>	0.81 ± 0.06	0.99 ± 0.01	—	7.07 ± 0.09	s I	[26]
Shenhu Area in the South China Sea	0.87 ± 0.03	0.99 ± 0.01	—	5.91 ± 0.06	s I	[26]

3.3.3 拉曼相对定量法

在一般情况下, 某个物质的量和其拉曼特征振动频率的强度或谱峰面积之间存在着线性关系, 数学关系式如下<sup>[27]</sup>

$$A_i = I_0 \sigma_i N_i \eta_i \quad (9)$$

其中:  $I_0$  为激发光强度,  $A_i$  为观测到的组分  $i$  的拉曼峰强度,  $\sigma_i$  为组分  $i$  的表观拉曼散射效率,  $\eta_i$  为设备影响因子,  $N_i$  为组分  $i$  的拉曼散射分子数。这样, 通过每种物质的拉曼峰的相对强度可测定其相对含量

$$X_a = [A_a / (\sigma_a \eta_a)] / \sum_{i=1}^n [A_i / (\sigma_i \eta_i)] \quad (10)$$

设  $F_a = \sigma_a \eta_a$ , 为拉曼定量因子,  $i$  为混合物中的一种, 则

$$X_a = (A_a / F_a) / \sum_{i=1}^n (A_i / F_i) \quad (11)$$

Qin 等对 s I 型 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 水合物进行了拉曼表征, 通过合理的假设, 基于实验数据算得了相对定量因子, 即客体分子在不同类型笼中与 O—H 或者 O—D 振动的定量因子之比,  $F_L / F^H$ ,  $F_S / F^H$ ,  $F_C / F^H$ , 并进一步推导出了大笼占有率、小笼占有率、笼占有率公式<sup>[28]</sup>

$$\theta_L = A_L \times 46 / (A^H \times 6) / (F_L / F^H) \quad (12)$$

$$\theta_S = A_S \times 46 / (A^H \times 2) / (F_S / F^H) \quad (13)$$

$$\theta = (\theta_L \times 6 + \theta_S) / 8 \quad (14)$$

将上述公式用于 CO<sub>2</sub> 水合物研究。假定 CO<sub>2</sub> 在大笼、小笼中的拉曼横截面积相同, 则

$$\theta_C = A_C \times 46 / (A^H \times F_C / F^H) / 8 \quad (15)$$

其中  $\theta_L$ ,  $\theta_S$ ,  $\theta$ ,  $\theta_C$  分别为大笼占有率、小笼占有率、笼占有率、CO<sub>2</sub> 笼占有率。A<sub>L</sub>, A<sub>S</sub>, A<sub>H</sub>, A<sub>C</sub><sup>H</sup> 分别为客体分子大笼横截面积、客体分子小笼横截面积、O—H 或 O—D 横截面

积、CO<sub>2</sub> 水合物中 O—H 或 O—D 横截面积。将相对定量因子  $F / F^H$  值<sup>[28]</sup>代入式(12)—式(15)即可计算出大笼占有率、小笼占有率、笼占有率和水合数, 计算的水合数不确定度低于 4%。

3.4 超高压条件下气体水合物结构研究

拉曼可对高压金刚石釜中超高压气体水合物进行表征, 测得高至 44.1 GPa 下客体分子的信息。Sasaki 等测得 0.79, 0.47, 0.04 GPa 温度为 296 K 时 s I 型甲烷水合物和氘代甲烷水合物的拉曼峰, 并根据所得结果给出客体分子在水合物中的信息<sup>[29]</sup>。Machida 通过激光拉曼观察到 3.2~44.1 GPa 下具冰充填(filled ice)型结构的氢气水合物的分子行为, 固态 H<sub>2</sub> 与冰充填型水合物共存及转化过程<sup>[30]</sup>。Shimizu 等测得了金刚石高压反应釜中单晶氩气水合物在室温 0.22~2.48 GPa 下拉曼谱图, 通过分析氩气水合物的 200~300 cm<sup>-1</sup> 晶格振动和 3000~3400 cm<sup>-1</sup> O—H 伸缩振动, 可观察到 0.43, 0.66 和 1.05 GPa 下相转变。同时在 120~145 cm<sup>-1</sup> 处观察到氩气水合物的 s II, s H 和 s T 三种结构的变化<sup>[31]</sup>。

4 激光拉曼光谱法在气体水合物形成和分解动力学研究中的应用

激光拉曼单次测试时间不到 1s, 将可视化高压反应池置于光路中, 可连续监测反应过程, 测得水合物形成过程中不同分子进入晶胞, 形成水合物类型, 结构的转变, 分解过程中浓度的变化等, 为研究天然气水合物形成/分解机理和动

力学性质提供重要信息。

#### 4.1 原位表征气体水合物形成微观过程及动力学研究

甲烷水合物的形成过程包括：(1) 甲烷溶解于水中；(2) 水分子在气体分子周围形成类似晶体的笼状结构；(3) 甲烷水合物成核；(4) 甲烷水合物晶体的生长<sup>[32, 33]</sup>。Davies 等用共聚焦拉曼原位表征通过甲烷水合物膜的质量传输机制，在气-水界面形成了甲烷水合物膜，同位素示踪物取代气相和水相，通过共聚焦激光拉曼原位研究示踪物穿过水合物膜后的浓度分布剖面图，来检测水合物膜里客体分子和主体分子的相对迁移率。研究表明，水合物相中，晶格中水分子的活动性最强，水合物膜里水的运动是控制水合物成长的主要因素<sup>[33]</sup>。原位拉曼也被用于分析其他气体水合物的形成过程。比如 Trueba 等用原位拉曼观察了 H<sub>2</sub>-四丁基溴化铵半笼水合物的形成过程：用拉曼对样品从表面到底部进行系统分析，从而解释了 H<sub>2</sub> 形成水合物的传质过程<sup>[34]</sup>。

#### 4.2 气体水合物形成过程中气体溶解度测定

Lu 等用激光拉曼在温度 276.4~294.6(±0.3)K，和压力 10, 20, 30 和 40(±0.4%)MPa 时对无气相时 s I 型甲烷水合物与纯水平衡时的体系进行了研究，得出了甲烷与水分子拉曼峰面积比和甲烷分子溶解度  $X(\text{CH}_4)$  的关系式为  $X(\text{CH}_4) = 0.92853[A(\text{CH}_4)_{\text{aq}}/A(\text{H}_2\text{O})]$ 。经过研究各种温度、压力条件下甲烷水合物存在时甲烷的溶解度，建立了 s I 型水合物甲烷分子与温度、压力的数学关系<sup>[35, 36]</sup>。Ziparo 等通过激光拉曼测得压力为 0~110 MPa 时常温下多个压力下 H<sub>2</sub> 在水中的溶解度<sup>[37]</sup>。

#### 4.3 原位表征气体水合物分解过程及动力学研究

一些研究者通过减压或升温来研究气体水合物的分解过程<sup>[6]</sup>，拉曼可以对不同条件下水合物分解过程进行原位分析。Komai 等用拉曼原位表征了甲烷水合物的分解过程<sup>[38]</sup>，图 3 为甲烷水合物置于 272.3 K, 0.1 MPa 条件下，50 min 分解反应过程的拉曼谱图，由图可见随着水合物分解 CH<sub>4</sub> 的 C—H 伸缩振动峰逐渐减弱，直至消失。

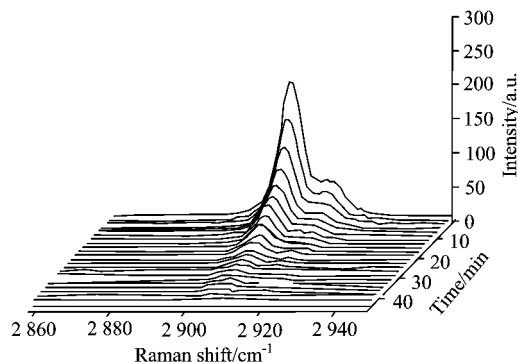


Fig 3 Time-resolved Raman spectra of CH<sub>4</sub> molecules engaged into hydrate cavities at 272.3 K, 0.1 MPa<sup>[38]</sup>

#### 4.4 原位表征结构转变过程

改变温度、压力、气体组成可能导致水合物结构的转变<sup>[39]</sup>。在高压下甲烷水合物可由 s I 转变为 s II。s I 型水合物中，大小笼峰面积比为 3:1，而 s II 型水合物中为 1:2，结构转变过程可导致峰面积比的变化，因此运用激光拉曼能够表征水合物系统中的结构转变过程。Subramanian 等发现了另一种导致相转变的原因，即改变甲烷/乙烷的摩尔比能使 s I 水合物转变为 s II 水合物<sup>[39]</sup>。

### 5 海底天然气水合物原位拉曼光谱表征

纤维光学探针使得拉曼对海底水合物及水合物生成环境和过程的原位表征变为可能。2004 年 Brewer 等将激光拉曼光谱仪改装成深海原位拉曼光谱仪 (DORISS)，并成功地应用于深海地球化学研究，这个仪器能够在水深至 3 600 m，温度 1.6 °C 的海底原位对气体、液体、固体样品进行分析<sup>[40]</sup>。2006 年 Hester 首次在蒙特利海湾海底放置耐压玻璃池原位合成混合气体水合物，并使用 DORISS 对水合物进行了表征，获得 s I 甲烷水合物和 s II 甲烷-乙烷水合物 (图 4)<sup>[41]</sup>。

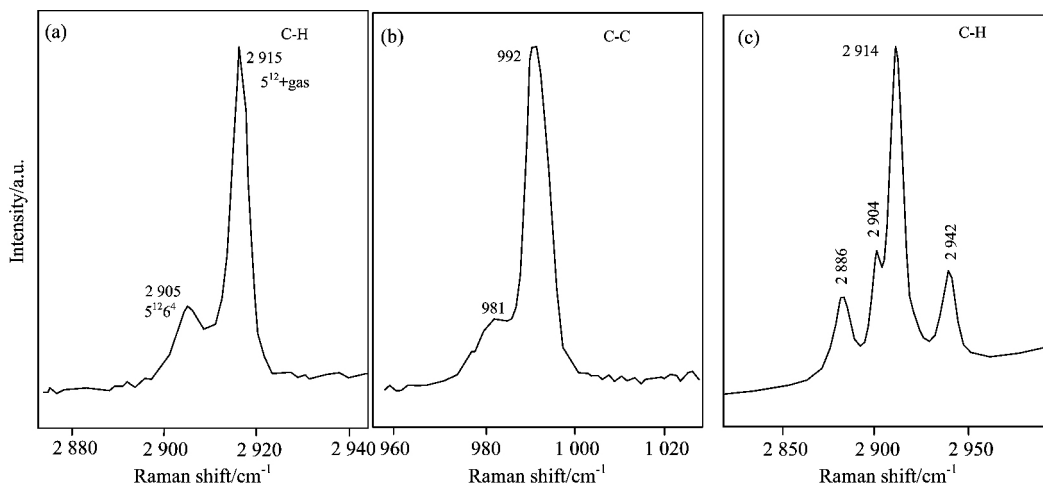


Fig 4 (a) is raman spectrum of methane hydrate+gas (750 m, 275 K) with a collection of 300 s; (b) and (c) are raman spectrum of methane+ethane hydrate (1024 m, 278 K) with a collection of 300. The peak at 981 cm<sup>-1</sup> is due to the sulfate ion<sup>[41]</sup>

## 6 激光拉曼在天然气水合物晶体成像研究中的应用

显微激光拉曼对试样每隔一定距离逐点测得拉曼光谱, 分析所得光谱的某化学组分的特征峰强度, 并以图的形式表现其在样品表面上的分布, 是为显微激光拉曼光谱成像技术。拉曼成像技术能够对水合物表面进行成像分析, 研究

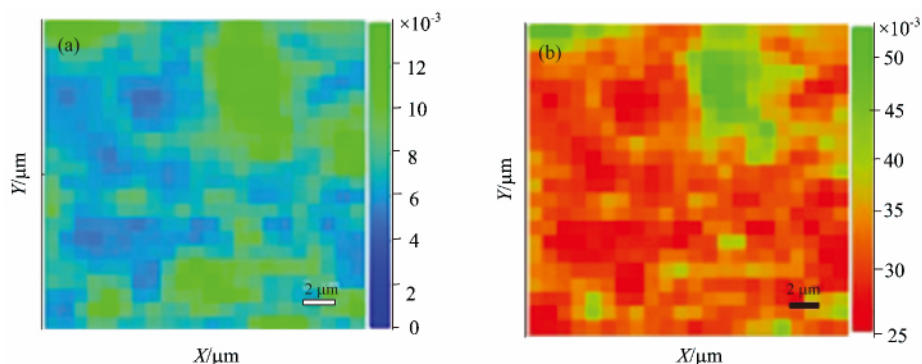


Fig 5 Intensity distribution images created from the 22 m $\times$ 22 m Raman map

The variations of the integral intensities of the index Raman bands are coded as colours for each of the different species (a) blue: CH<sub>4</sub> band at 2 902 cm<sup>-1</sup>, (b) green: H<sub>2</sub>S band at 2 593 cm<sup>-1</sup>[5]

## 7 结 论

天然气水合物是重要的潜在能源。用激光拉曼技术能够研究天然气水合物可以得到水合物的气体组成、结构类型、笼占有率、水合数等信息。原位拉曼能够用于表征气体水合物的形成、分解微观过程, 并进而研究其动力学特征和水合

客体分子的空间分布<sup>[17]</sup>。Schicks 等利用激光拉曼成像技术研究了大洋钻探计划(IODP)311 航次钻获的水合物样品, 对天然气水合物晶体表面上 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>S 的分布特征进行了分析(图 5)。结果表明 CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>S 组成的水合物在即使看起来像单一晶体的表面上也是不均一分布的<sup>[5]</sup>。但需要注意的是, 因成像分析耗时较长, 测试过程中水合物可能会分解, 这是拉曼成像技术尚待改进的地方。

物结构转变的微观过程。光学探针使得拉曼能够在深海原位表征天然气水合物结构、分析水合物生成环境。而拉曼成像技术能够对水合物表面的化学组成进行成像分析。总之, 激光拉曼光谱可以为天然气水合物勘探开发研究提供有效的技术支持。随着激光拉曼技术的发展, 其在气体水合物研究中的应用将朝着更全面、更精准、更快捷的深海原位观测的方向发展。

## References

- [ 1 ] Kvenvolden K A. Proceedings of the National Academy of Sciences (USA), 1999, 96(7): 3420.
- [ 2 ] Takaaki T, Kyohei O, Shunsuke H, et al. J. Phys. Conf. Ser., 2010, 215(1): 012061.
- [ 3 ] Anthonsen J W. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1976, 32(5): 963.
- [ 4 ] Prasad P S, Shiva P K, Sowjanya Y, et al. Current Science, 2008, 94(11): 1495.
- [ 5 ] Schicks J M, Ziemann M A, LU H L, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2010, 77: 973.
- [ 6 ] LIU Chang-ling, YE Yu-guang, MENG Qing-guo(刘昌岭, 业渝光, 孟庆国). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 30(4): 963.
- [ 7 ] Long D. The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. John Wiley & Sons, Ltd. England, 2002. 22.
- [ 8 ] Shinya N, Masato M, Kazunari O J. Chem. Eng. Data, 1998, 43: 807.
- [ 9 ] Tulk C A, Ripmeester J A, Klug D D. Annals of the New York Academy of Sciences, 2000, 912: 859.
- [ 10 ] Amadeu K S, Robert C B, Sloan E D. J. Phys. Chem. B, 1997, 101(38): 7371.
- [ 11 ] Peter Larkin. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, 2011, 15.
- [ 12 ] Chazallon B, Champagnon B, Panczer G, et al. Eur. J. Mineral., 1998, 10: 1125.
- [ 13 ] Ye Yuguang, Liu Changling. Natural Gas Hydrates: Experimental Techniques and Their Applications. Springer, 2013. 330.
- [ 14 ] Sloan E D. Nature, 2003, 426(10): 353.
- [ 15 ] Subramanian S, Sloan E D. Fluid Phase Equilibria, 1999, 158-160(6): 813.
- [ 16 ] Lu Hailong, Lorenson T D, Moudrakovski I L, et al. Marine and Petroleum Geology, 2011, 28(5): 411.
- [ 17 ] Chazallon B, Focsa C, Charlou J L, et al. Chemical Geology, 2007, 244(1): 175.

- [18] Kida M, Suzuki K, Kawamura T, et al. *Energy Fuels*, 2009, 23, 5580.
- [19] Ripmeester J A, Ratcliffe C I, Tse J S. *J. Chem. Soc.*, 1988, 84(1): 3731.
- [20] Uchida T, Hirano T, Ebinuma T, et al. *AIChE Journal*, 1999, 45(12): 2641.
- [21] Kumar R, Linga P, Moudrakovski I L, et al. *AIChE Journal*, 2008, 54 (8): 2132.
- [22] Liu Changling, Lu Hailong, Ye Yuguang, et al. *Energy & Fuels*, 2008, 22(6): 3986.
- [23] Ripmeester J A, Lu H L, Moudrakovski I L, et al. *Geological Survey of Canada Bulletin*, 2005, 585: 106.
- [24] Lu Hailong, Moudrakovski I L, Riedel Michael, et al. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110: B10204.
- [25] Hachikubo A, Oleg K, Masato K, et al. *Geo-Mar Lett.*, 2012, 32(5-6): 419.
- [26] Liu Changling, Ye Yuguang, Meng Qingguo, et al. *Marine Geology*, 2012, 307-310(4): 22.
- [27] Lewis I R, Edwards H G. *Handbook of Raman Spectroscopy: from the Research Laboratory to the Process Line*. Marcel Dekker, 2001. 8.
- [28] Qin J f, Kuhs W F. *AIChE J*, 2013, 59: 2155.
- [29] Sasaki S, Kito Y, Kume T, et al. *Chemical Physics Letters*, 2007, 444: 91.
- [30] Machida S, Hirai H, Kawamura T, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, 71: 1324.
- [31] Zhang Xin, Xiao Kui, Dong Chaofang, et al. *Engineering Failure Analysis*, 2011, 18(8): 1981.
- [32] Sloan E D. *Clathrate Hydrate of Natural Gases*. 2nd. ed. Marcel Dekker, Inc., New York. 1998. 9.
- [33] Davies R S, Sloan E D, Sum K A, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(2): 1173.
- [34] Trueba A T, Radovic I R, Zevenbergen J F, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(7): 5790.
- [35] Lu Wanjun, Chou Ming, Burruss R C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 412.
- [36] Someya S, Bando S, Chen B, et al. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, 48: 2503.
- [37] Ziparo C, Giannasi A, Ulivi L, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 7951.
- [38] Komai T, Kang S P, Yoon J H, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(23): 8062.
- [39] Subramanian S, Kini R A, Dec S F, et al. *Annals of the New York Academy of Sciences, Gas Hydrates: Challenges for the Future*, 2000, 912(1): 873.
- [40] Brewer P G, Malby G, Pasteris J D, et al. *Deep-Sea Research I*, 2004, 51(5): 739.
- [41] Hester K C, White S N, Peltzer E T, et al. *Marine Chemistry*, 2006, 98(2): 304.

## Laser Raman Spectroscopy and Its Application in Gas Hydrate Studies

FU Juan<sup>1, 2, 5</sup>, WU Neng-you<sup>2, 4</sup>, LU Hai-long<sup>3</sup>, WU Dai-dai<sup>2\*</sup>, SU Qiu-cheng<sup>2</sup>

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
3. College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China
4. Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China
5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Gas hydrates are important potential energy resources. Microstructural characterization of gas hydrate can provide information to study the mechanism of gas hydrate formation and to support the exploitation and application of gas hydrate technology. This article systemly introduces the basic principle of laser Raman spectroscopy and summarizes its application in gas hydrate studies. Based on Raman results, not only can the information about gas composition and structural type be deduced, but also the occupancies of large and small cages and even hydration number can be calculated from the relative intensities of Raman peaks. By using the in-situ analytical technology, laser Raman specstropy can be applied to characterize the formation and decomposition processes of gas hydrate at microscale, for example the enclathration and leaving of gas molecules into/from its cages, to monitor the changes in gas concentration and gas solubility during hydrate formation and decomposition, and to identify phase changes in the study system. Laser Raman in-situ analytical technology has also been used in determination of hydrate structure and understanding its changing process under the conditions of ultra high pressure. Deep-sea in-situ Raman spectrometer can be employed for the in-situ analysis of the structures of natural gas hydrate and their formation environment. Raman imaging technology can be applied to specify the characteristics of crystallization and gas distribution over hydrate surface. With the development of laser Raman technology and its combination with other instruments, it will become more powerful and play a more significant role in the microscopic study of gas hydrate.

**Keywords** Laser Raman; Gas hydrate; In-situ analysis; Raman imaging

\*Corresponding author

(Received Aug. 12, 2014; accepted Nov. 29, 2014)