

孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. X射线粉晶衍射-拉曼光谱法研究含甲烷双组分水合物结构及谱学特征[J]. 岩矿测试, 2021, 40(1): 85-94.

MENG Qing-guo, LIU Chang-ling, LI Cheng-feng, et al. Characterization of Binary Hydrates Containing Methane by X-ray Diffraction and Microscopic Laser Raman Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(1): 85-94.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202005290077】

X射线粉晶衍射-拉曼光谱法研究含甲烷双组分水合物结构及谱学特征

孟庆国^{1,2}, 刘昌岭^{1,2*}, 李承峰^{1,2}, 郝锡萃^{1,2}

(1. 自然资源部天然气水合物重点实验室, 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071;

2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 天然气水合物的晶体结构主要取决于客体分子种类与组成, 目前单组分水合物的结构和谱学特征较为明确, 但多组分水合物相关研究较少。为解决多组分水合物的结构识别问题, 探讨其谱学特征, 本文实验合成了甲烷-丙烷(CH₄-C₃H₈)和甲烷-四氢呋喃(CH₄-THF)两种含CH₄双组分水合物以及CH₄、C₃H₈和THF等三种单组分水合物, 并采用低温X射线粉晶衍射(PXRD)和显微激光拉曼光谱进行了表征。结果表明: CH₄-C₃H₈和CH₄-THF双组分水合物的晶格常数 a 分别为 $17.2312 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $17.2241 \times 10^{-10} \text{ m}$, 为典型的II型结构水合物, 与相应C₃H₈和THF单组分水合物结构相同。在CH₄-C₃H₈水合物中, CH₄在大、小笼中均有分布, 呈现两个特征拉曼峰(2900 cm^{-1} 和 2911 cm^{-1}); C₃H₈仅分布在大笼, 与单组分水合物相比, 其C—H伸缩振动峰峰位几无变化, 而C—C伸缩振动峰(873 cm^{-1})向低频迁移约 3 cm^{-1} 。在CH₄-THF水合物中, 大笼被THF占据, CH₄仅填充在小笼中(2910 cm^{-1}); 双组分水合物中, THF分子C—C和C—H伸缩振动峰峰位均与单组分水合物基本一致。分析认为, 含CH₄双组分水合物的结构类型与其相应的大分子水合物一致, 大分子对双组分水合物的晶体结构特征具有决定作用。同时, 大分子影响了CH₄分子在笼型结构中的分布, 致使双组分水合物的拉曼光谱特征存在显著差异。研究结论对基于谱学特征识别多组分水合物微观结构具有重要的指导意义。

关键词: 含甲烷双组分水合物; 晶体结构; 谱学特征; 客体分子; X射线粉晶衍射; 显微激光拉曼光谱

(1) 采用X射线粉晶衍射和显微激光拉曼光谱法联合表征含甲烷双组分水合物的结构。

(2) 大分子对含甲烷双组分水合物的晶体结构特征具有决定作用。

(3) 大分子对双组分水合物中甲烷分子特征拉曼峰影响显著。

中图分类号: P575.4; P575.5 文献标识码: A

天然气水合物是天然气(主要为甲烷)与水在低温高压环境下形成的类冰状物质, 是一种新型能源资源, 广泛分布于全球深海沉积物和陆域冻土中。近年来, 我国在南海海域进行了2次天然气水合物

试采均获得成功^[1-2], 证实了海域水合物资源的可采性, 也促使其成为一种新矿种。天然气水合物“主体”水分子通过“氢键”形成大小和形状不一的“水笼”, 而“客体”分子被包裹在“水笼”中, 进而形

收稿日期: 2020-05-29; 修回日期: 2020-08-18; 接受日期: 2020-09-19

基金项目: 国家海洋地质调查项目(DD20190221); 国家自然科学基金项目(41876051, 41976074, 41302034)

作者简介: 孟庆国, 博士, 高级工程师, 从事天然气水合物实验测试技术应用研究。E-mail: mengqing@126.com。

通讯作者: 刘昌岭, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事天然气水合物研究。E-mail: qdliuchangling@163.com。

成了 I 型、II 型和 H 型等三种常见的结构类型^[3]。天然气水合物的晶体结构与其形成机理、稳定性及储气性能等关系密切,特别是含 CH₄ 组分水合物的微观结构特征研究可为天然气水合物样品识别^[4-9]、微观动力学监测^[10-17]、储气与分离技术评价^[18-23] 等应用基础研究提供重要的理论支持。

目前,针对甲烷等单组分水合物的相关研究较为深入,但对客体分子组成复杂的水合物,特别是含甲烷多组分水合物的结构及拉曼光谱特征研究尚显不足^[24]。X 射线粉晶衍射法(PXRD)是研究水合物晶体结构特征的重要手段^[4-5,25-29]。研究发现,单组分水合物的结构类型与客体分子的大小有关^[3]。通常条件下,甲烷、乙烷、二氧化碳等分子生成 I 型结构,而丙烷、丁烷等大分子以及氮气、氧气等小分子则生成 II 型结构。常见单组分水合物的晶格常数与其客体分子关系密切,客体分子尺寸越大其晶格常数往往也越大^[26]。然而,单组分体系水合物结构类型与客体分子大小的关系,在多组分体系中并不适用^[25]。Takeya 等^[30] 采用 X 射线衍射法研究甲烷-乙烷(CH₄-C₂H₆) 双组分水合物时发现,水合物结构类型随着 C₂H₆ 含量的变化而变化。Menezes 等^[31] 研究发现,甲烷-丙烷(CH₄-C₃H₈) 双组分体系中,I 型和 II 型水合物总是同时生成,且两者的比例与气相组成及所采用的实验方法有关。通过分析水合物中客体分子的拉曼光谱特征可以获取水合物的笼型结构信息。对于单组分甲烷水合物,其拉曼光谱特征较为简单,通过分析不仅可以判定其结构类型,还可获得笼占有率和水合指数^[32-33]。随着客体分子组成的变化,水合物的结构及拉曼光谱特征变得愈加复杂^[24,34]。孟庆国等^[6,35] 测试祁连山冻土区天然气水合物样品时发现,拉曼光谱法虽能鉴别水合物的存在,但无法准确确定复杂组分水合物的结构类型。客体分子组成对水合物的结构及谱学特征具有重要影响,但有关认识有待深入,急需加强对含甲烷复杂组成水合物结构及光谱特征的研究。

为探索客体分子对含甲烷多组分水合物结构及光谱特征的影响,本文实验合成了 CH₄-C₃H₈ 和甲烷-四氢呋喃(CH₄-THF, 5.56mol/%) 双组分以及 CH₄、C₃H₈、THF 等单组分水合物样品,并采用 X 射线粉晶衍射-拉曼光谱法对水合物样品结构进行表征,分析确定了不同水合物样品的结构类型及其拉曼谱峰归属,同时对含甲烷双组分水合物中客体分子对水合物结构和拉曼光谱特征影响进行探讨,以期对复杂组分天然气水合物微观结构识别与控制机制研究提供借鉴。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

X 射线粉晶衍射仪(德国 Bruker 公司, D8 Advance 型):铜靶,光管功率 2.2 kW,测试电压 40kV,测试电流 40mA,扫描范围(2θ)为 8°~36°,扫描步长 0.05°/步,停留时间 5s。仪器配置专用低温样品台,测试温度 153K。

显微激光拉曼光谱仪(英国 Reni Shaw 公司 in Via 型):采用 532nm 激发光源,2400 线/mm 光栅和 20 倍长焦镜头测试样品,光谱分辨率 1cm⁻¹,光谱范围 100~4000cm⁻¹,曝光时间 10s。采用 Linkam THMSG-600 型冷热台控制样品测试温度为 77K。

1.2 主要试剂

实验所用试剂主要是用于合成不同水合物样品的 CH₄、C₃H₈、THF 以及去离子水等。其中,CH₄ 和 C₃H₈ 纯度为 99.999%,由青岛德海伟业气体有限公司提供,用于制备相应单组分水合物;CH₄-C₃H₈ 混合气(CH₄ 94.94%, C₃H₈ 5.06%)由安泽特种气体有限公司提供;THF(纯度 99.8%)由天津市科密欧化学试剂有限公司提供。去离子水为实验室自制。

1.3 样品制备

在低温高压反应装置内制备了 CH₄-C₃H₈ 和 CH₄-THF 两种双组分水合物样品,以及 CH₄、C₃H₈ 和 THF 三种单组分水合物样品。

样品制备时,向装有 20g 冰粉的高压反应釜内冲入一定压力的反应气,在 268.15K 温度下静置 1h,然后升温至 275.15K 生成水合物,具体方法和装置参见文献^[24]。该方法能够获得均匀性较好的样品。水合物样品生成前后压力变化如表 1 所示。样品制备完成后存于液氮中待测。需要特别指出的是,THF 单组分水合物和 CH₄-THF 双组分水合物样品均采用 THF 水溶液制备,其摩尔浓度为 5.56%。首先在常压、275.15K 温度条件下采用 THF 水溶液合成 THF 水合物,然后将制备的 THF 水合物粉晶与 CH₄ 反应进而生成 CH₄-THF 双组分水合物。

表 1 水合物样品生成前后压力变化

Table 1 Pressure change before and after hydrate formation

水合物样品	初始压力 (MPa)	终止压力 (MPa)
CH ₄	8.0	6.6
C ₃ H ₈	0.5	0.3
THF(5.56mol·%)	常压	常压
CH ₄ -C ₃ H ₈	7.0	4.9
CH ₄ -THF	8.3	5.5

1.4 样品测试

X 射线粉晶衍射测试:首先在液氮保护下将样品研磨成均匀粉末(粒度约 200 目),然后将样品粉末平铺于预冷后的样品台凹槽内,压实、抹平。关闭样品仓抽真空,避免样品表面凝霜。设置测试参数,开始测试。

拉曼光谱测试:首先将冷热台温度降至测试温度,选取尺寸合适的水合物样品放置于冷热台样品盘内,并盖紧冷热台端盖。调节显微镜聚焦于样品表面,设置相关测试参数,开始扫描。测试前采用单晶硅(520cm^{-1})标准品和 50 倍短焦镜头准确校正拉曼位移。

2 结果与讨论

2.1 X 射线粉晶衍射分析

天然气水合物晶体结构主要有三种: I 型(体心立方结构)、II 型(面心立方结构)和 H 型(六方晶体结构)^[3],其中, I 型和 II 型结构水合物最为常见。I 型结构水合物单位晶胞由 2 个小笼(5^{12})和 6 个大笼($5^{12}6^2$)组成,空间群为 $Pm3n$,晶格常数约为 $12.0 \times 10^{-10}\text{m}$ 。II 型结构水合物单位晶胞由 16 个小笼(5^{12})和 8 个大笼($5^{12}6^4$)组成,空间群为 $Fd3m$,晶格常数约为 $17.3 \times 10^{-10}\text{m}$ 。通过分析样品的 X 射线衍射谱图,可判定天然气水合物的结构类型^[25]。

图 1 对比了 153K 条件下 CH_4 、 C_3H_8 单组分水合物及 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品 PXRD 谱图。分析发现,单组分水合物中, CH_4 水合物晶胞为立方晶系,晶胞所属空间群为 $Pm3n$,晶格常数 $a \approx 11.8927 \times 10^{-10}\text{m}$,为典型的 I 型结构; C_3H_8 水合物为立方晶系结构,所属空间群为 $Fd3m$,晶格常数 $a \approx 17.2029 \times 10^{-10}\text{m}$ 。不难发现, $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品 PXRD 谱图似乎是 CH_4 和 C_3H_8 两种单组分水合物的叠加。通过对衍射峰进行指标化分析发现, $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品中实际含有两种不同类型的水合物相:其一为立方晶系,晶胞所属空间群为 $Pm3n$,晶格常数 $a \approx 11.8989 \times 10^{-10}\text{m}$,I 型结构;其二同为立方晶系,空间群为 $Fd3m$,晶格常数 $a \approx 17.2312 \times 10^{-10}\text{m}$,II 型结构。经 ^{13}C 固体核磁共振测试进一步证实^[24],其中的 I 型结构水合物为 CH_4 单组分水合物,II 型结构水合物为 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物。图 1 标注了与 I 型和 II 型

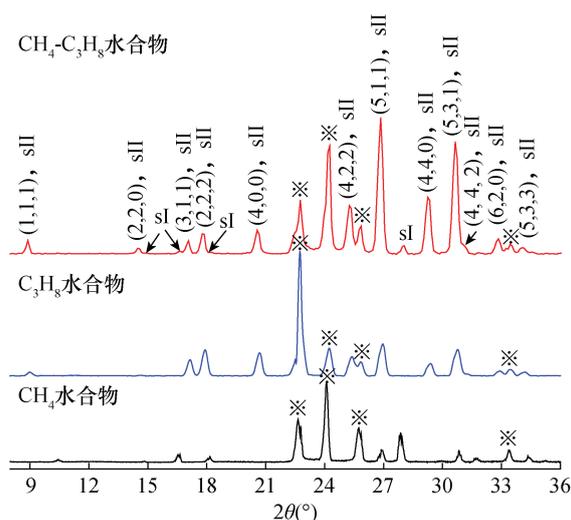


图 1 CH_4 、 C_3H_8 及 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 水合物样品 PXRD 谱图 (153K, * 为冰峰)

Fig. 1 PXRD spectra of CH_4 , C_3H_8 and $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ hydrate samples (153K, * for ice peaks)

结构水合物衍射峰相对应的晶面指数(h, k, l)。

图 2 为 153K 下, $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 双组分水合物和 THF 单组分水合物样品的 PXRD 谱图。从图中不难看出, $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 双组分水合物样品的衍射谱图与 THF 单组分水合物相似。两种水合物样品晶体结构同属立方晶系,空间群为 $Fd3m$,晶格常数 a 分别约为 $17.2180 \times 10^{-10}\text{m}$ 和 $17.2241 \times 10^{-10}\text{m}$,均为典型的 II 型结构水合物。

此外,除水合物相外,5 种水合物样品 PXRD 谱图中还伴有明显的冰的衍射峰(图 1 和图 2 中以 * 标注)。

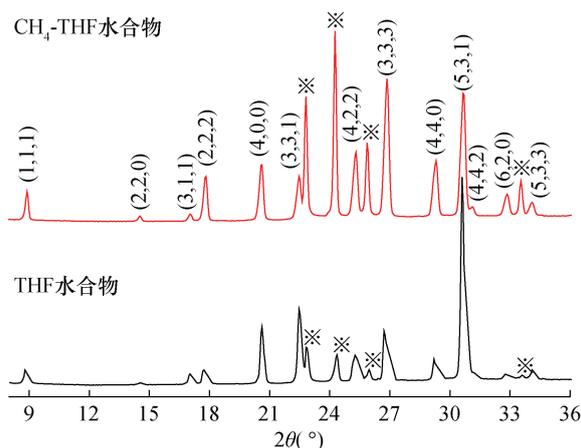


图 2 THF 和 $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 水合物样品 PXRD 谱图 (153K, * 为冰峰)

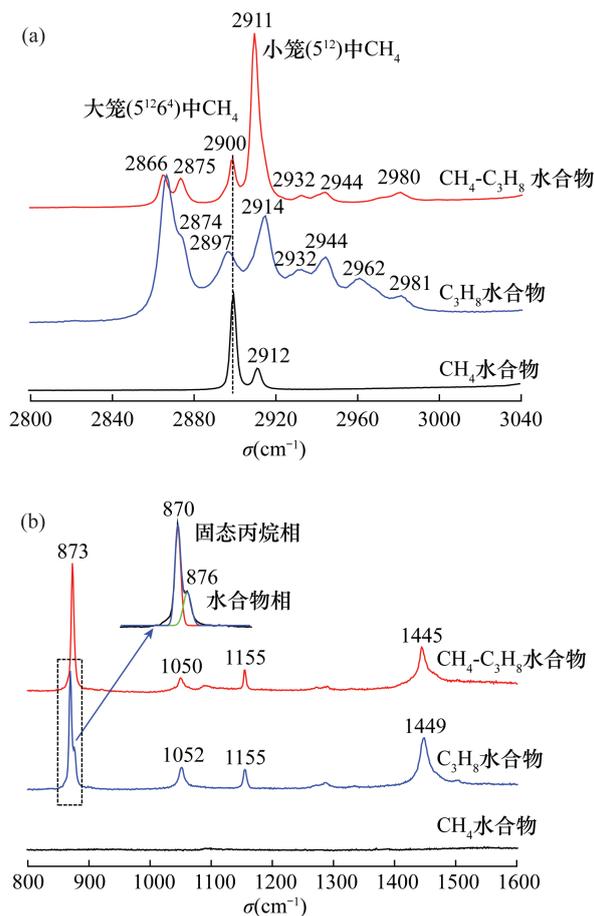
Fig. 2 PXRD spectra of THF and $\text{CH}_4 - \text{THF}$ hydrate samples (153K, * for ice peaks)

标记),这是由于在液氮保护下进行样品研磨处理时造成水汽凝结混入样品。

2.2 显微激光拉曼光谱分析

为避免 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品混有的 CH_4 水合物对拉曼光谱分析造成的影响,实验过程中将样品温度升高至 203K,待混有的 CH_4 水合物分解后再降温至 77K 进行拉曼光谱测试。

图3将实验测得的 CH_4 、 C_3H_8 两种单组分水合物和 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品的拉曼谱图进行了对比,以便于准确判定 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品拉曼谱图中各信号峰的来源和归属。 CH_4 和 C_3H_8 均为常见烷烃类分子,从图3中可以看出,其特征拉曼谱线主要位于 $2800 \sim 3040\text{cm}^{-1}$ 范围的 C—H 伸缩振动区域(如图3a所示)和 $800 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 范围的 C—C 伸缩或骨架振动区域(如图3b所示)。表2列出了双组分和单组分水合物样品中客体分子主要拉曼峰及其归属。



a—波数范围 $2800 \sim 3040\text{cm}^{-1}$; b—波数范围 $800 \sim 1600\text{cm}^{-1}$ 。

图3 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 水合物样品拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ hydrate samples

表2 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 水合物样品客体分子拉曼峰及其归属

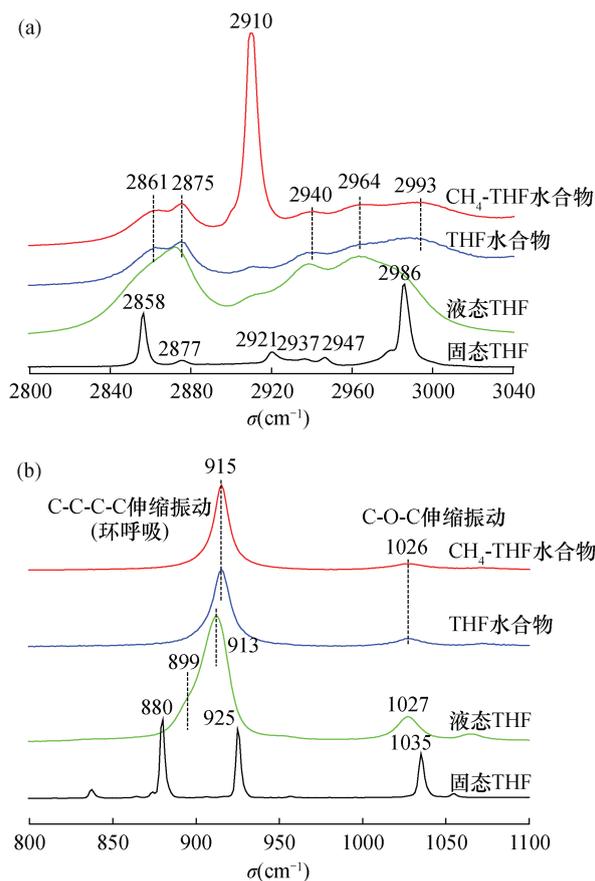
Table 2 Raman peaks and assignment of guest molecules in $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ hydrate samples

峰位 (cm^{-1})	客体分子	振动模式	笼型分布
2980	C_3H_8	C—H 伸缩	II, $5^{12}6^4$
2932	C_3H_8	C—H 伸缩	II, $5^{12}6^4$
2911	CH_4	C—H 伸缩	II, 5^{12}
2900	CH_4	C—H 伸缩	II, $5^{12}6^4$
2875	C_3H_8	C—H 伸缩	II, $5^{12}6^4$
2866	C_3H_8	C—H 伸缩	II, $5^{12}6^4$
1449	$\text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8$	CH_2 剪式	II, $5^{12}6^4$
1445	$\text{CH}_4, \text{C}_3\text{H}_8$	CH_2 剪式	II, $5^{12}6^4$
1155	C_3H_8	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 伸缩	II, $5^{12}6^4$
1050	C_3H_8	C—C 骨架	II, $5^{12}6^4$
873	C_3H_8	C—C 伸缩	II, $5^{12}6^4$

PXRD 和拉曼光谱测试结果显示, CH_4 水合物为典型 I 型结构水合物。由于受到主体水分子静电场作用,填充在大笼($5^{12}6^2$)和小笼(5^{12})中的 CH_4 分子 C—H 振动频率不同,分别在 2900cm^{-1} 和 2912cm^{-1} 出现两个特征峰^[4-5],如图3a所示。与 I 型 CH_4 水合物相似,受水分子“笼”影响, $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品中 CH_4 分子 C—H 伸缩振动也分裂为 2 个峰,分别为小笼(5^{12})中 CH_4 分子 C—H 伸缩振动峰(2911cm^{-1})和大笼($5^{12}6^4$)中 CH_4 分子 C—H 伸缩振动峰(2900cm^{-1}),与文献测量结果基本一致^[36-37]。与 CH_4 水合物不同的是,双组分水合物小笼中 CH_4 分子 C—H 伸缩振动峰(2911cm^{-1})强度明显大于大笼中 CH_4 分子 C—H 伸缩振动峰(2900cm^{-1})。这是由于 II 型结构中小笼(5^{12})数量是大笼($5^{12}6^4$)的 2 倍,且 C_3H_8 分子占据大笼, CH_4 分子在不同结构类型大、小笼中的占有率和分布存在差异,¹³C 固体核磁共振测试结果也证实了以上结论^[24]。

PXRD 测试表明, C_3H_8 水合物与 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物同为 II 型结构水合物^[24]。从图3a可以看出, C_3H_8 分子 C—H 振动谱带较 CH_4 复杂得多,谱峰数量多,峰形宽且弱,较难辨认。对比发现, C_3H_8 分子在两种 II 型结构水合物中 C—H 振动峰基本一致,这表明两种水合物中 C_3H_8 分子所处的化学环境基本一致,填充在相同类型的水笼中。研究表明^[24],受分子尺寸影响, II 型结构水合物中 C_3H_8 分子仅能分布在大笼($5^{12}6^4$)中,与本实验结果一致。

图 3b 为 CH_4 、 C_3H_8 和 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物样品中客体分子 C—C 伸缩和骨架振动拉曼谱带 ($800 \sim 1600\text{cm}^{-1}$), 该区域内主要拉曼峰及其归属如表 2 所示。从表 2 中可以看出, CH_4 分子中无 C—C 键, 因此在该区域没有信号。由于取样过程需用液氮冷冻, 单组分 C_3H_8 水合物中混入了少量固态 C_3H_8 。经变温实验将固态 C_3H_8 去除后, 可以确定 870cm^{-1} 为固态 C_3H_8 分子 C—C 伸缩振动峰, 而 876cm^{-1} 附近拉曼峰为单组分水合物中 C_3H_8 分子 C—C 伸缩振动峰, 较固相 C—C 伸缩振动峰向高频迁移了约 6cm^{-1} 。双组分水合物中 C_3H_8 分子 C—C 伸缩振动峰 (873cm^{-1}) 较单组分水合物中 C—C 伸缩振动峰向低频迁移 3cm^{-1} 。 1050cm^{-1} 、 1155cm^{-1} 和 1445cm^{-1} 附近信号峰分别为双组分水合物中 C_3H_8 分子 C—C 骨架振动、 CH_2 剪式振动和 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 基团伸缩振动拉曼峰^[6,21], 其中 C—C 骨架振动和 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ 基团伸缩振动峰较单组分水合物分别向低频迁移 2cm^{-1} 和 4cm^{-1} 。



a—波数范围 $2800 \sim 3040\text{cm}^{-1}$; b—波数范围 $800 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ 。

图 4 $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 水合物的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of $\text{CH}_4 - \text{THF}$ hydrate samples

图 4 为常压、77K 条件下 $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 双组分水合物、THF 水合物、液态及固态 THF (常温) 的拉曼光谱, 主要拉曼谱峰及其归属详见表 3。其中, 图 4a 光谱范围为 $2800 \sim 3040\text{cm}^{-1}$, 为 CH_4 和不同相态中 THF 分子 C—H 对称或反对称伸缩振动区域。受分子运动影响, 固态 THF 分子 C—H 振动峰窄且分离较好, 而水合物相和液相 THF 分子振动峰重叠且峰形展宽。 $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 双组分水合物和 THF 水合物均为 II 型结构水合物, THF 填充在大笼 ($5^{12}6^4$) 中^[38], 两种水合物中 THF 分子的 C—H 拉曼峰几乎完全一致。与 $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ 双组分水合物不同, $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 双组分水合物中 CH_4 分子仅有一个特征峰 (2910cm^{-1}), 表明 CH_4 分子仅填充在小笼 (5^{12}) 中, 这与 ^{13}C 固体核磁共振法测定结果一致^[38]。

表 3 $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 水合物主要拉曼峰及其归属

Table 3 Raman peaks and assignments of guest molecules in $\text{CH}_4 - \text{THF}$ hydrate samples

峰位 (cm^{-1})	客体分子	振动模式	笼型分布
2993	THF	C—H 伸缩振动	II, $5^{12}6^4$
2964	THF	C—H 伸缩振动	II, $5^{12}6^4$
2940	THF	C—H 伸缩振动	II, $5^{12}6^4$
2910	CH_4	C—H 伸缩振动	II, 5^{12}
2875	THF	C—H 伸缩振动	II, $5^{12}6^4$
2861	THF	C—H 伸缩振动	II, $5^{12}6^4$
1026	THF	C—O—C 伸缩振动	II, $5^{12}6^4$
915	THF	C—C—C—C 伸缩振动	II, $5^{12}6^4$

图 4b 拉曼光谱范围为 $800 \sim 1100\text{cm}^{-1}$, 主要为 $\text{CH}_4 - \text{THF}$ 双组分水合物、THF 水合物、液态及固态 THF (常温) 的 C—C 键振动谱带, 主要拉曼峰及其归属如表 3 所示。液态 THF 分子主要有 2 种振动模式: 913cm^{-1} 附近的 C—C—C—C 伸缩振动 (环呼吸) 和 1027cm^{-1} 附近的 C—O—C 伸缩振动^[39]。此外, 在 C—C—C—C 伸缩振动 (环呼吸) 峰附近出现一个较弱的信号 (899cm^{-1}), 分析认为, 该信号源自气态 THF 分子, 这是由于 THF 常温下挥发性强, 外加激光照射, 测试时收集到部分气态分子信号。固态 THF 分子 C—C—C—C 伸缩振动 (环呼吸) 拉曼峰分裂为 880cm^{-1} 和 925cm^{-1} , C—O—C 伸缩振动峰则迁移到 1035cm^{-1} 。与液态和固态不同, 在参与形成单组分或双组分水合物后, THF 分子 C—C—C—C 键伸缩振动 (环呼吸) 峰和 C—O—C 键伸缩振动峰分别迁移至 915cm^{-1} 和 1026cm^{-1} 附近, 这与前人^[34,39]测试结果相似 (916cm^{-1} 和 1031cm^{-1})。

THF 分子参与形成水合物后,受水分子“笼”分子间作用的影响,其分子化学键振动发生变化,进而造成了拉曼峰迁移。不难发现,CH₄-THF 双组分水合物和 THF 单组分水合物中,2 处 THF 分子骨架振动峰峰位置相同,这说明 THF 分子所处的化学环境基本一致,即均填充在相同类型的水笼中^[38]。

2.3 客体分子对水合物结构及光谱特征的影响

研究表明,形成何种结构类型的水合物与参与反应的客体分子有关^[3]。表 4 汇总了 CH₄、C₃H₈、THF 三种单组分水合物以及 CH₄-C₃H₈ 和 CH₄-THF 两种双组分水合物样品的晶体结构信息。通过对比发现,单一的 CH₄ 和 C₃H₈ 分别形成 I 型结构和 II 型结构水合物,而 CH₄ 中加入 C₃H₈ 则形成了 II 型结构的 CH₄-C₃H₈ 水合物^[24,31]。类似的,摩尔比为 1:17 的 THF 水溶液形成 II 型结构水合物,而加入 CH₄ 后形成的 CH₄-THF 双组分水合物仍为 II 型结构^[38]。因此,分析认为,含 CH₄ 双组分水合物的结构类型是由体积较大的客体分子决定的。

表 4 水合物样品晶体结构参数

Table 4 Crystal structure parameters of hydrate samples

水合物样品	晶系	空间群	晶格常数 $a = b = c (\times 10^{-10} \text{ m})$	结构类型
CH ₄	体心立方	<i>Pm3n</i>	11.8927	I
C ₃ H ₈	面心立方	<i>Fd3m</i>	17.2029	II
THF(摩尔比 1:17)	面心立方	<i>Fd3m</i>	17.2180	II
CH ₄ -C ₃ H ₈	面心立方	<i>Fd3m</i>	17.2312	II
CH ₄ -THF	面心立方	<i>Fd3m</i>	17.2241	II

此外,客体分子尺寸对水合物晶格常数也有影响^[26]。对比表 4 数据可以发现,单组分水合物中,随着客体分子 CH₄、C₃H₈、THF 分子尺寸的增大,水合物的晶格常数逐渐增大。而在双组分水合物中,THF 分子虽较 C₃H₈ 分子尺寸大,但 CH₄-THF 水合物的晶格常数却小于 CH₄-C₃H₈ 水合物,这可能是 THF 分子中氧原子与水合物“水笼”间的异常相互作用所致^[26]。

参与形成水合物的客体分子不同,其结构特征会有一定差异。相应地,不同客体分子与“水笼”间及客体分子间的相互作用也将使得水合物拉曼光谱特征有所变化,特别是包含多种客体分子的水合物其谱学特征更为复杂^[7,24,34]。

由拉曼光谱测试结果可知,CH₄-C₃H₈ 和 CH₄-THF 双组分水合物虽同为 II 型结构,但 CH₄ 分子拉曼特征峰却显著不同。CH₄ 分子在 CH₄-C₃H₈ 水

合物大笼(5¹²6⁴)和小笼(5¹²)中均有分布,在 2900cm⁻¹和 2911cm⁻¹出现两个峰,而 CH₄-THF 水合物中 CH₄ 分子仅填充在小笼(5¹²)中,仅有 2910cm⁻¹一处拉曼特征峰。这说明,参与形成水合物的客体分子不同,对 CH₄ 分子在笼型结构中的分布和填充可能会造成一定影响。

对比图 3 和图 4 可以发现,尺寸较大的 C₃H₈ 和 THF 分子在单组分和双组分水合物中的 C—H 伸缩振动峰基本一致,CH₄ 分子的加入未对填充在 II 型结构大笼(5¹²6⁴)中的客体分子产生显著影响。同时,较大的 C₃H₈ 和 THF 客体分子 C—H 伸缩振动峰较多,而强度较弱,峰形展宽重叠严重,特征性不够明显,难以直接用于识别单组分水合物和双组分水合物。

除上述 C—H 外,长碳链分子的 C—C 伸缩或骨架振动谱峰也是拉曼光谱识别水合物结构特征的重要依据。由图 3 可以看出,单组分水合物中 C₃H₈ 分子 C—C 伸缩振动峰为 876cm⁻¹,而双组分水合物中 C₃H₈ 分子 C—C 伸缩振动峰位于 873cm⁻¹。虽同为 II 型结构,C₃H₈ 分子 C—C 伸缩振动峰在单组分和双组分水合物中不同,CH₄ 分子对填充在双组分水合物大笼(5¹²6⁴)中的 C₃H₈ 分子 C—C 伸缩振动产生了一定影响。与 C₃H₈ 分子不同,在 THF 单组分水合物和 CH₄-THF 水合物中,THF 分子 C—C—C—C 伸缩振动峰(915cm⁻¹)和 C—O—C 伸缩振动峰(1026cm⁻¹)峰位一致,通过 C—C 伸缩或骨架振动无法直接区分两种水合物样品。这可能与 THF 分子自身独特的含氧原子环状结构有关^[26]。

总之,含 CH₄ 双组分水合物的晶体结构与拉曼光谱特征之间虽有较好的对应关系,但只有综合分析包含 CH₄ 分子在内的全部客体分子拉曼谱峰,明确各客体分子特征拉曼峰与水合物笼型结构的响应关系,才能够更好地利用拉曼光谱法实现对复杂组分水合物结构特征的准确识别。

3 结论

本文通过 X 射线粉晶衍射和拉曼光谱技术对含 CH₄ 双组分水合物(CH₄-C₃H₈ 和 CH₄-THF)以及相应单组分水合物(CH₄、C₃H₈ 及 THF)进行了测定,确定了水合物样品的晶体结构类型和拉曼谱峰归属,探讨了客体分子对水合物晶体结构的影响,并就双组分水合物的拉曼光谱特征进行了对比分析。在含 CH₄ 双组分水合物中,其晶体结构和谱学特征

受较大尺寸客体分子的影响显著。例如,生成Ⅱ型水合物的客体分子 C_3H_8 和 THF 决定了 $CH_4 - C_3H_8$ 和 $CH_4 - THF$ 水合物也为Ⅱ型结构,且其晶格常数与客体分子尺寸有关;大分子(C_3H_8 和 THF)对 CH_4 分子在水合物中的笼型分布影响不同,使得两种含 CH_4 双组分水合物拉曼特征峰显著不同。

本研究结果为识别复杂组分水合物结构及谱学特征提供了技术支撑。需要指出的是,影响水合物结构和谱学特征的因素较多,仍需加强对复杂组分水合物微观结构演变机制的研究,为天然气水合物样品鉴定及相关应用研究提供理论依据。

4 参考文献

- [1] Li J, Ye J, Qin X, et al. The first offshore natural gas hydrate production test in South China Sea [J]. *China Geology*, 2018, 1(1): 5 - 16.
- [2] 叶建良, 秦绪文, 谢文卫, 等. 中国南海天然气水合物第二次试采主要进展 [J]. *中国地质*, 2020, 47(3): 557 - 568.
Ye J L, Qin X W, Xie W W, et al. Main progress of the second gas hydrate trial production in the South China Sea [J]. *Geology in China*, 2020, 47(3): 557 - 568.
- [3] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. *Nature*, 2003, 426 (6964): 353 - 359.
- [4] Liu C, Meng Q, He X, et al. Characterization of natural gas hydrate recovered from Pearl River Mouth Basin in South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 61: 14 - 21.
- [5] Liu C, Meng Q, Hu G, et al. Characterization of hydrate-bearing sediments recovered from the Shenhu area of the South China Sea [J]. *Interpretation*, 2017, 5(3): SM13 - SM23.
- [6] 孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. 青海聚乎更钻探区天然气水合物拉曼光谱特征 [J]. *现代地质*, 2015, 29(5): 200 - 208.
Meng Q G, Liu C L, Li C F, et al. Raman spectroscopic characteristics of natural gas hydrates from Juhugeng drilling area, Qinghai [J]. *Geoscience*, 2015, 29(5): 200 - 208.
- [7] Wei J, Fang Y, Lu H, et al. Distribution and characteristics of natural gas hydrates in the Shenhu Sea Area, South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2018, 98: 622 - 628.
- [8] Yu Y S, Zhang Q Z, Li X S, et al. Kinetics, compositions and structures of carbon dioxide/hydrogen hydrate formation in the presence of cyclopentane [J]. *Applied Energy*, 2020, 265: 114808.
- [9] 夏宁, 刘昌岭, 业渝光, 等. 显微激光拉曼光谱测定天然气水合物的方法研究 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(4): 416 - 422.
Xia N, Liu C L, Ye Y G, et al. Study on determination method of natural gas hydrates by micro-laser Raman spectroscopy [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(4): 416 - 422.
- [10] Cho S J, Hai T L S, Lee J D. *In-situ* Raman and kinetic study on the methane hydrate formation and decomposition [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5615 - 5621.
- [11] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光, 等. 甲烷水合物分解过程原位激光拉曼光谱观测 [J]. *天然气工业*, 2010, 30(6): 117 - 120.
Meng Q G, Liu C L, Ye Y G, et al. *In situ* Raman spectroscopic observation on methane hydrate dissociation [J]. *Natural Gas Industry*, 2010, 30(6): 117 - 120.
- [12] 张保勇, 周泓吉, 吴强, 等. 不同驱动力下瓦斯水合物生长过程 Raman 光谱特征 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(9): 118 - 123.
Zhang B Y, Zhou H J, Wu Q, et al. Raman spectra characteristics of gas hydrate growth with different driving forces [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(9): 118 - 123.
- [13] Guo D, Ou W, Ning F, et al. The effects of hydrate formation and dissociation on the water-oil interface: Insight into the stability of an emulsion [J]. *Fuel*, 2020, 266: 116980.
- [14] Li Z, Holzammer C C, Braeuer A S. Analysis of the dissolution of CH_4/CO_2 mixtures into liquid water and the subsequent hydrate formation *via in situ* Raman spectroscopy [J]. *Energies*, 2020, 13(4): 793.
- [15] Lee Y, Choi W, Seo Y J, et al. Structural transition induced by cage-dependent guest exchange in $CH_4 + C_3H_8$ hydrates with CO_2 injection for energy recovery and CO_2 sequestration [J]. *Applied Energy*, 2018, 228: 229 - 239.
- [16] Tang C, Zhou X, Li D, et al. *In situ* Raman investigation on mixed $CH_4 - C_3H_8$ hydrate dissociation in the presence of polyvinylpyrrolidone [J]. *Fuel*, 2018, 214: 505 - 511.
- [17] Fang B, Ning F, Cao P, et al. Modeling thermodynamic properties of propane or tetrahydrofuran mixed with carbon dioxide or methane in structure-II clathrate hydrates [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(43): 23911 - 23925.
- [18] Shi L, Ding J, Liang D. Enhanced CH_4 storage in hydrates with the presence of sucrose stearate [J]. *Energy*, 2019, 180: 978 - 988.

- [19] Kumar A, Veluswamy H P, Kumar R, et al. Direct use of seawater for rapid methane storage *via* clathrate (s II) hydrates[J]. *Applied Energy*, 2019, 235: 21–30.
- [20] Khurana M, Veluswamy H P, Daraboina N, et al. Thermodynamic and kinetic modelling of mixed CH₄ – THF hydrate for methane storage application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 760–771.
- [21] Kumar A, Veluswamy H P, Linga P, et al. Molecular level investigations and stability analysis of mixed methane – tetrahydrofuran hydrates: Implications to energy storage[J]. *Fuel*, 2019, 236: 1505–1511.
- [22] Castillo – Borja F, Bravo – Sánchez U I, Vázquez – Román R, et al. Biogas purification *via* s II hydrates in the presence of THF and DMSO solutions using MD simulations [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 297: 111904.
- [23] Dong Q B, Su W, Liu X W, et al. Separation of the N₂/CH₄ mixture through hydrate formation in ordered mesoporous carbon [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2014, 32(10): 821–832.
- [24] 孟庆国. 多组分气体水合物结构特征及生成分解过程研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2019.
Meng Q G. Research on the multi – component gas hydrates: Structure characteristics, formation and dissociation process [D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2019.
- [25] 刘昌岭, 孟庆国. X射线衍射法在天然气水合物研究中的应用[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 468–479.
Liu C L, Meng Q G. Applications of X – ray diffraction in natural gas hydrate research [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4): 468–479.
- [26] 孟庆国, 刘昌岭, 李承峰, 等. 常见客体分子对笼型水合物晶格常数的影响[J]. *物理化学学报*, 2020, 36. doi:10.3866/PKU.WHXB201910010.
Meng Q G, Liu C L, Li C F, et al. Effect of common guest molecules on the lattice constants of clathrate hydrates [J]. *Acta Physico – Chimica Sinica*, 2020, 36. doi:10.3866/PKU.WHXB201910010.
- [27] 田苗, 孟庆国, 刘昌岭, 等. 天然气水合物粉晶 X射线衍射测试参数优化及分析方法[J]. *岩矿测试*, 2017, 36(5): 481–488.
Tian M, Meng Q G, Liu C L, et al. Parameter optimization and analysis method for determination of natural gas hydrate by powder X – ray diffraction [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2017, 36(5): 481–488.
- [28] Kim E, Seo Y. A novel discovery of a gaseous sH clathrate hydrate former [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 775–778.
- [29] Xu C G, Yan R, Fu J, et al. Insight into micro – mechanism of hydrate – based methane recovery and carbon dioxide capture from methane – carbon dioxide gas mixtures with thermal characterization [J]. *Applied Energy*, 2019, 239: 57–69.
- [30] Takeya S, Kamata Y, Uchida T, et al. Coexistence of structure I and II hydrates formed from a mixture of methane and ethane gases [J]. *Canadian Journal of Physics*, 2003, 81(1–2): 479–484.
- [31] Menezes D E S D, Sum A K, Desmedt A, et al. Coexistence of s I and s II in methane – propane hydrate former systems at high pressures [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 208: 115149.
- [32] Yu C, Chen L, Sun B. Experimental characterization of guest molecular occupancy in clathrate hydrate cages: A review [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27: 2189–2206.
- [33] Hiraga Y, Sasagawa T, Yamamoto S, et al. A precise deconvolution method to derive methane hydrate cage occupancy ratios using Raman spectroscopy [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 214: 115361.
- [34] Prasad P S R, Sowjanya Y, Prasad K S. Micro – Raman investigations of mixed gas hydrates [J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 50(2): 319–323.
- [35] 孟庆国, 刘昌岭, 贺行良, 等. 祁连山冻土区天然气水合物激光拉曼光谱特征 [J]. *地质通报*, 2011, 30(12): 1863–1867.
Meng Q G, Liu C L, He X L, et al. Laser – Raman spectroscopy characteristics of natural gas hydrates from Qilian Mountain permafrost [J]. *Geological Bulletin of China*, 2011, 30(12): 1863–1867.
- [36] Prasad P S R, Chari V D. Preservation of methane gas in the form of hydrates: Use of mixed hydrates [J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2015, 25: 10–14.
- [37] Truong – Lam H S, Seo S D, Kim S, et al. *In situ* Raman study of the formation and dissociation kinetics of methane and methane/propane hydrates [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 6288–6297.
- [38] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光, 等. ¹³C 固体核磁共振法测定 CH₄ – THF 二元水合物的微观结构特征 [J]. *天然气工业*, 2015, 35(3): 135–140.
Meng Q G, Liu C L, Ye Y G, et al. Measurement of micro – structure features of binary CH₄ – THF clathrate hydrate based on the ¹³C solid state NMR [J]. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(3): 135–140.
- [39] Tulk C A, Klug D D, Ripmeester J A. Raman spectroscopic studies of THF clathrate hydrate [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(45): 8734–8739.

Characterization of Binary Hydrates Containing Methane by X - ray Diffraction and Microscopic Laser Raman Spectroscopy

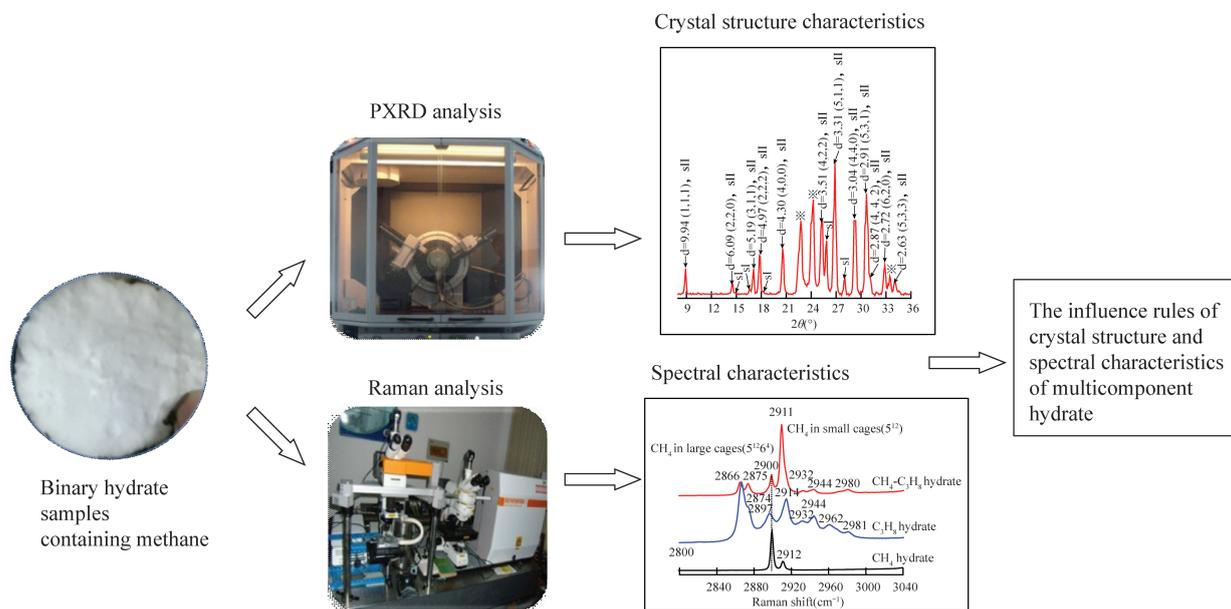
MENG Qing - guo^{1,2}, LIU Chang - ling^{1,2*}, LI Cheng - feng^{1,2}, HAO Xi - luo^{1,2}

(1. Key Laboratory of Gas Hydrate, Ministry of Natural Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China;

2. Laboratory for Marine Mineral Resources, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology of Qingdao, Qingdao 266237, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The structures of binary hydrates containing methane were characterized by X - ray powder diffraction and microscopic laser Raman spectroscopy.
- (2) The larger molecules played a dominant role in the crystal structure of binary hydrates containing methane.
- (3) The Raman characteristics of methane molecules in the binary hydrates were significantly affected by the large molecules.



ABSTRACT

BACKGROUND: The crystal structure of natural gas hydrate mainly depends on the species and composition of guest molecules. At present, the structure and spectral characteristics of single – component hydrate are relatively clear, but the studies of multi – component hydrates are relatively scarce.

OBJECTIVES: To solve the problem of structure identification of multi – component hydrate, and understand its spectral characteristics.

METHODS: Methane – propane ($\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$) and methane – tetrahydrofuran ($\text{CH}_4 - \text{THF}$) binary hydrates, as well as CH_4 , C_3H_8 and THF (molar ratio 1 : 17) single – component hydrate samples were synthesized and characterized by low – temperature X – ray powder diffraction (PXRD) and Raman spectroscopy.

RESULTS: Both of the binary hydrates were typical structure II hydrates, which were the same as those of C_3H_8 and THF hydrate. The crystal cell parameters a for $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ and $\text{CH}_4 - \text{THF}$ binary hydrates were $17.2312 \times 10^{-10}\text{m}$ and $17.2241 \times 10^{-10}\text{m}$, respectively. For $\text{CH}_4 - \text{C}_3\text{H}_8$ hydrate, CH_4 was distributed in both large and small cages, showing two characteristic Raman peaks (2900cm^{-1} and 2911cm^{-1}); C_3H_8 was only distributed in the large cage. Compared with C_3H_8 hydrate, the C—H stretching vibration peak was almost unchanged while the C—C stretching vibration peak (873cm^{-1}) shifted by 3cm^{-1} to low frequency. For $\text{CH}_4 - \text{THF}$ hydrate, the large cage was occupied by THF and CH_4 was only filled in the small cage (2910cm^{-1}). The peak positions of C—C and C—H stretching vibrations of THF in $\text{CH}_4 - \text{THF}$ hydrate were consistent with those of THF hydrate.

CONCLUSIONS: The structure types of binary hydrates are consistent with those of single component hydrates. Molecules with larger sizes play a key role in the crystal structure of binary hydrates containing CH_4 . Moreover, the distribution of CH_4 molecules in the cages are also influenced by larger molecules, and the Raman spectral characteristics of binary hydrates are significantly different. The conclusion of this study has important guiding significance for identifying the microstructure of multi – component hydrate based on spectral characteristics.

KEY WORDS: binary hydrate containing methane; crystal structure; spectrum characteristics; guest molecule; X – ray powder diffraction; microscopic laser Raman spectroscopy