

引用格式: ZHANG Yu, LIANG Rongda, XU Huijie, et al. Recent Advances on Experimental Study of Nucleation Process of Methane Hydrate (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(8):0850205

张羽, 梁荣达, 徐辉杰, 等. 甲烷水合物成核过程的实验研究进展(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(8):0850205

## 甲烷水合物成核过程的实验研究进展(特邀)

张羽, 梁荣达, 徐辉杰, 田传山

(复旦大学 物理系, 上海 200438)

**摘要:** 甲烷水合物(可燃冰)作为一种储量巨大、分布广泛的清洁能源而备受关注。围绕甲烷水合物的开采、以固态水合物形式储运天然气和氢气等问题开展基础科学研究,具有重要的科学意义和应用价值。成核过程是甲烷水合物形成的关键第一步,由甲烷、水分子形成团簇并逐渐演化形成水合物的微观过程。然而,由于缺乏在高压环境下研究成核微观过程的有效实验方法,针对成核过程的实验研究进展缓慢。本文首先对气体水合物的结构及其性质进行了回顾;然后,以水合物演化的分子动力学模拟为基础,梳理现有关于水合物演化路径的初步认知;最后,以超快非线性光谱学方法为主,讨论了水合物实验研究的进展和展望。

**关键词:** 甲烷水合物;分子动力学模拟;拉曼光谱;中子衍射;和频振动光谱

中图分类号:O433.1

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215008.0850205

### Recent Advances on Experimental Study of Nucleation Process of Methane Hydrate (Invited)

ZHANG Yu, LIANG Rongda, XU Huijie, TIAN Chuanshan

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200438, China)

**Abstract:** Methane hydrate has attracted great attention due to its close relationship with current energy and environmental issues. It is of great significance and application value to carry out fundamental scientific research on the problems related to exploitation of methane hydrate, storage and transportation of natural gas and hydrogen in the form of hydrate. The nucleation process is the key first step of the formation of methane hydrate. It is a microscopic process in which methane and water molecules form clusters and gradually evolve into hydrates. Little is known about how hydrates begin to nucleate and decompose at the molecular level, because of the lack of appropriate experimental probes. This article first summarizes the current understanding of the structure and properties of hydrates, then follows the review on the study of nucleation process based on the molecular dynamics simulation. Finally, with the emphasis on ultrafast nonlinear optical spectroscopy, the advances on experimental study of hydrate formation process are discussed, and future research directions are proposed.

**Key words:** Methane hydrate; Molecular dynamics simulation; Raman spectroscopy; Neutron diffraction; Sum frequency vibrational spectroscopy

**OCIS Codes:** 190.4350; 240.4350; 240.6490; 300.6330

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.11874123,21803012)

第一作者:张羽(1999—),男,硕士研究生,主要研究方向为非线性光谱学。Email:20210190041@fudan.edu.cn

导师(通讯作者):田传山(1978—),男,教授,博士,主要研究方向为超快光谱和界面物理。Email:cstian@fudan.edu.cn

收稿日期:2021-07-30;录用日期:2021-08-06

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

能源是推动人类社会发展的关键要素。近年来,甲烷水合物(可燃冰)作为一种储量巨大、分布广泛的清洁能源而备受关注<sup>[1]</sup>。围绕固态的甲烷水合物的开采、以水合物形式储运天然气和氢气等一系列实际问题开展的基础科学研究,既具有重大科学意义,同时对于指导解决实际问题具有重要价值<sup>[1-2]</sup>。

甲烷水合物的形成包括成核、生长两个过程<sup>[1,3]</sup>。成核过程是关键的第一步,即由甲烷、水分子形成团簇并逐渐演化形成水合物的微观过程。关于该过程目前尚有许多关键问题存在争论<sup>[4-12]</sup>,包括:成核过程的发生位点、成核过程中是否有新结构出现、成核过程中水分子网络是如何逐步演化成最终的水合物结构等。由于缺乏在高压环境下研究成核微观过程的有效实验方法,针对成核过程的实验研究十分有限。目前,主要依赖计算模拟对成核过程进行研究。而受限于有限的计算能力,计算模拟中设定的温度、压强、时间、分子数量等条件都与实际情况存在极大的差异。因此,亟需在实验技术上有所突破,实现对成核过程的分子层面实验研究。这对于揭示成核过程中分子结构及其演化过程、验证计算模拟结果和以此为基础提出的成核过程假说,进而指导解决实际问题具有重要意义。

和频振动光谱技术对于研究水合物成核过程具有不可替代的优势<sup>[13]</sup>。首先,该技术具有表面敏感的特性,在电偶极矩近似下,只有中心反演对称自然破缺的界面产生和频信号,而中心反演对称的体相则无信号,这使得实验所得的光谱直接反应了成核过程中界面处几层分子厚度内的结构信息;其次,作为一种光学实验技术,和频振动光谱技术可以用于探测任何光可以入射到的界面上,不会受到高压、低温等实验条件的限制。

本文首先介绍了气体水合物的结构等性质以及其应用价值;然后以水合物演化的分子动力学模拟为基础,梳理了有关于水合物演化路径的初步认知;之后以光谱学方法为主,讨论了水合物实验研究的进展和展望;最后利用表面敏感的和频振动光谱技术,从分子层面对甲烷水合物成核过程进行了研究。

## 1 气体水合物

气体水合物(gas hydrates),也称笼状水合物(clathrate hydrates),是一种笼型的结晶化合物,由水分子组成的“笼子”与客体分子(guest molecule)组成。“水笼子”由水分子之间通过氢键相互连结而成,客体分子嵌入其中<sup>[1-2]</sup>。如图1所示,客体分子的种类有很多,目前已知的气体客体分子包括甲烷、乙烷等烷烃类气体分子,以及二氧化碳、氮气、氢气等等。在外观上笼状水合物类似于冰,在合适的压强条件下,一般的水合物可以在高于冰点的温度形成<sup>[3]</sup>。

笼状水合物结构的类型不仅取决于客体分子种类,还与外界的环境压力及温度有关。常见的晶体结构有三种,分别是S-I型、S-II型和S-H型,如图2所示<sup>[14]</sup>。S-I型结构的晶胞包含2个 $5^{12}$ 笼子和6个 $5^{12}6^2$ 笼子。此处,符号 $5^{12}$ 表示笼子是由12个五边形的面组成的多面体,符号 $5^{12}6^2$ 表示笼子具有12个五边形的面和2个六边形的面。类似地,S-II型结构的晶胞包括16个 $5^{12}$ 笼子和8个 $5^{12}6^4$ 笼子;S-H型结构包含3个 $5^{12}$ 笼子、2个 $4^35^66^3$ 笼子和1个 $5^{12}6^8$ 笼子。虽然三种水合物的结构不尽相同,但当水合物中所有空隙填满客体分子后,三种结构的水合物拥有类似的成分组成(摩尔比例),即85%的水和15%的客体分子<sup>[1]</sup>。自然环境中最为常见的是S-I型水合物。

水合物可以有效地将客体分子固化封存在水分子形成的笼状结构中。这一特性带来三种主要的潜在应用:1)开发水合物矿藏中的能源,例如开采可燃冰中贮藏的天然气,实现对固态的甲烷水合物的安全开采<sup>[15-19]</sup>;2)水合物可用于运输和储存气体,例如以水合物的形式储存、运输氢气,对于氢燃料电池技术的发展具有重要意义<sup>[20-22]</sup>;3)水合物可以帮助解决气候变化问题,例如以二氧化碳水合物的形式,将二氧化碳气体储存在海底或冻土层。因为二氧化碳相较于甲烷更易形成水合物,所以可以被用于可燃冰开采过程中对甲

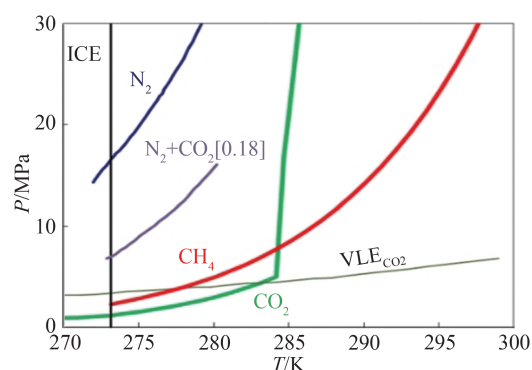
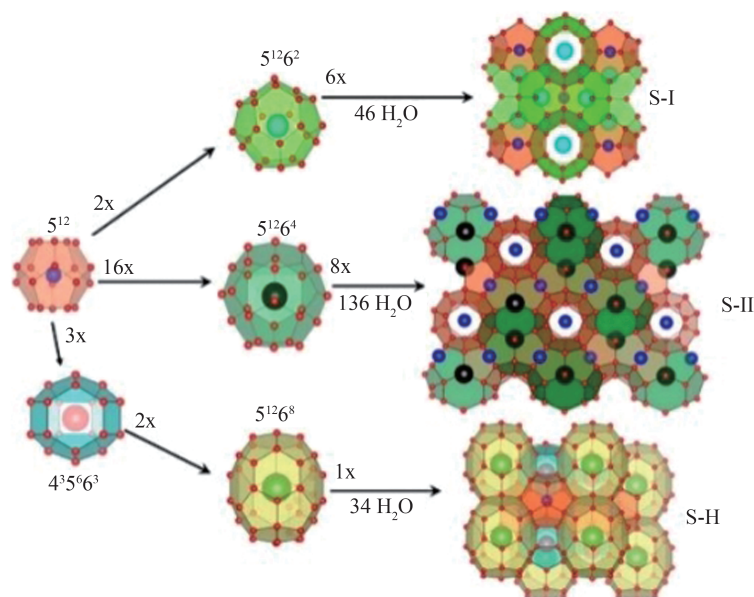


图1 不同客体分子的笼状水合物的相平衡条件曲线<sup>[3]</sup>  
Fig.1 Phase equilibrium condition curves of clathrate hydrates with different guest molecules<sup>[3]</sup>

图2 常见的水合物晶体结构示意图<sup>[14]</sup>Fig.2 Schematic diagram of common hydrate crystal structure<sup>[14]</sup>

烷的置换。这样不仅可以实现甲烷的开采,同时还提供了解决二氧化碳过量排放的新方法<sup>[23-26]</sup>。

天然气水合物,又称甲烷水合物(methane clathrate),是最受关注的一类水合物。天然气水合物作为一种重要的天然气矿藏形式,又称为可燃冰,由于其分布广泛、能量密度高、总量巨大,有望成为未来重要能源之一,一旦实现对其安全、高效地开采利用,将对于人类社会的发展产生深远影响<sup>[27-29]</sup>。近年来,针对可燃冰的勘探工作和研究工作,一直受到世界各国的密切关注<sup>[5, 19]</sup>。

目前围绕可燃冰开展的相关基础研究多聚焦于可燃冰体相结构、热力学特性方面<sup>[4-12]</sup>。对于可燃冰形成机理及其动力学过程的研究,尤其是实验研究进展缓慢。主要原因有:1)成核过程是微观尺度的生长过程,且晶核含量微少,造成实验探测困难;2)与冰等晶体的结晶过程不同,甲烷水合物的成核与生长属于复合物结晶;甲烷分子需嵌入水分子通过氢键连成的笼状结构内,随后不同尺寸的笼子链接成核,再逐渐生长成宏观晶体。然而,甲烷分子几乎难以溶解在水中,因此,即使温度和压强达到相变条件,在水体内形成的甲烷-水笼子的密度极低,导致其进一步成核极其困难。这一物理认知与可燃冰在自然界储量丰富的现实相悖。

宏观实验发现,在合成可燃冰过程中,往往在水的表面先观测到晶体形成,再向体内扩散<sup>[18, 30-31]</sup>。因此,有猜测认为甲烷水合物的成核发生在甲烷与水的气液界面,而不是体内<sup>[2]</sup>。这一猜想的出发点是,在气液界面处,高压甲烷可以扩散至界面水层,形成远高于体相浓度的甲烷-水混合薄层<sup>[32]</sup>。遗憾的是,这一猜测因缺乏实验证据尚未得到证实。

因此,可燃冰是如何成核、生长这一基本问题仍然是个未解的谜团<sup>[33-34]</sup>。传统的表面分析手段难以适用于高压环境下的液体界面的研究,极大地限制了在分子层面对可燃冰的生长、演化、融化分解等机理的认知,更限制了与可燃冰资源利用相关的新技术的开发<sup>[35-40]</sup>。例如,研制促进或抑制气体笼状水合物形成的新型促进剂或抑制剂,用于固化气体便于存储和运输,以及避免输油气管道堵塞等;或者,开发二氧化碳置换可燃冰中甲烷的新技术,可同时解决甲烷开采以及二氧化碳固化这两大关键的能源、环境难题。近年来,基于超快激光的界面敏感和频振动光谱学(Sum Frequency Vibrational Spectroscopy, SFVS)已发展成为探测复杂界面,尤其是液体界面的独特分析工具<sup>[13]</sup>,对于原位研究甲烷水合物的演化而言极具潜力。

## 2 甲烷水合物的演化过程

甲烷水合物的形成过程一般可分为成核过程(nucleation)和生长过程(growth)两个阶段<sup>[1]</sup>。图3所示的是水合物生长过程中甲烷的消耗量随时间(恒定温度、恒定压强)的变化关系,可以帮助我们大致理解成核、生长两个过程<sup>[41]</sup>。在水合物生长之前,存在一个漫长的诱导时间(induction time),在这个过程中,体系的微观结

构逐渐演化并形成晶核(crystal nuclei)。在实验中,诱导时间往往定义为系统达到相变条件至出现宏观可观测的水合物所需的时间。在经过诱导时间之后,甲烷水合物进入生长阶段(图3中②所示),此时,甲烷气体被俘获进入水笼子中,甲烷的消耗速率增加。最后随着水的进一步消耗,甲烷的消耗速率相应地逐渐减缓。

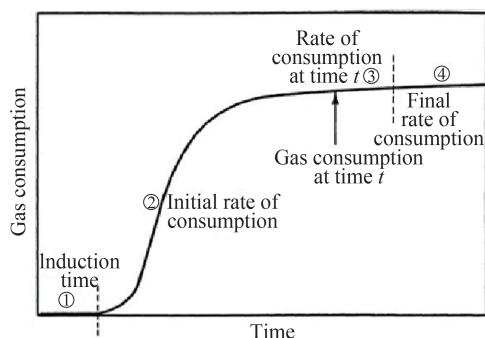


图3 甲烷水合物形成过程,甲烷气体消耗量(恒定压强、恒定温度)随时间的变化关系示意图<sup>[41]</sup>

Fig.3 Schematic diagram of the relationship between methane hydrate formation process and methane gas consumption (constant pressure, constant temperature) over time<sup>[41]</sup>

## 2.1 成核过程

水合物成核过程是指水和客体分子形成团簇,并进一步成长达到临界尺寸的微观过程<sup>[42-43]</sup>。由于缺乏研究该微观过程有效的实验方法,针对成核过程的实验研究十分有限<sup>[43]</sup>。目前,对水合物的成核过程的认知主要基于分子动力学模拟的计算结果。然而,成核过程非常缓慢,分子动力学模拟很难计算超过毫秒量级的演化过程。为了加快成核速度,分子动力学模拟往往都是模拟超高压强或超低温条件下的动力学过程,尚无法确定是否可直接应用于实际温度和压强条件下水合物成核的微观过程。此外,关于成核过程的理论讨论,部分是基于水的结冰、碳氢化合物在水中的扩散等理论<sup>[4]</sup>,主要有三种假说。

### 2.1.1 不稳定团簇成核假说

不稳定团簇成核假说(labile cluster nucleation hypothesis)<sup>[44]</sup>对成核过程的描述可参考图4。如图4(a)所示,纯水中不存在客体分子,但存在许多瞬态的、不稳定的五聚体、六聚体环形结构。当有客体分子溶于水后,在客体分子的周围水分子多面体笼状结构的团簇逐渐形成,如图4(b)。随后,包含了溶入的客体分子的团簇形成了元胞,不同结构的水合物需要不同数量的水分子笼子组合,如图4(c)。最后单个团簇的尺寸变大到临界尺寸后,水合物开始快速生长。

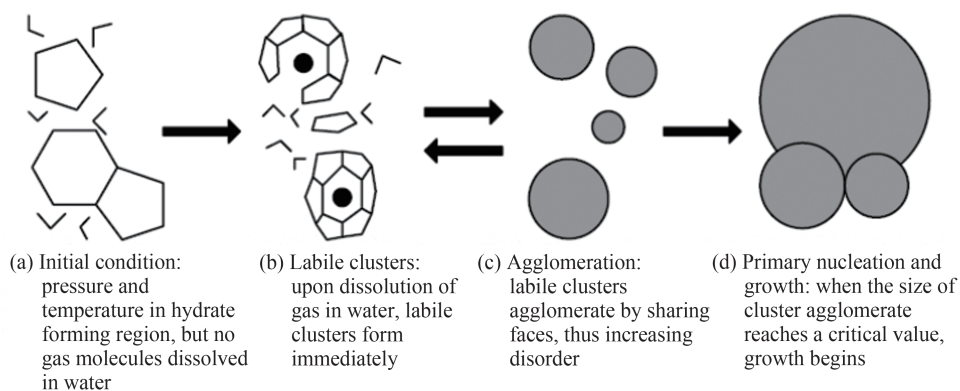


图4 不稳定团簇成核假说示意图<sup>[44]</sup>

Fig.4 Schematic diagram of unstable cluster nucleation hypothesis<sup>[44]</sup>

但是,SKOVBORG P指出,动态不稳定的笼状结构可能会解释部分成核数据。对不稳定团簇假说的进一步批评是,团簇聚集所需要的能量远大于团簇分解,此类团簇不可能有稳定的状态和较长的寿命<sup>[45-46]</sup>。

### 2.1.2 局域结构化的成核假说

局域结构化的成核假说(local structuring nucleation hypothesis)<sup>[7, 47]</sup>分子动力学模拟结果如图5所示,在

客体分子溶于水的初期没有出现团簇的迹象;在0.6 ns之后,存在聚集以形成二维片状结构的迹象;完整的笼形结构( $5^{12}$ )在1 ns左右开始形成;在7 ns之后,可以看到一个结构化的笼形的链结构(6个完整的 $5^{12}$ 笼子和另外20个不完整的笼子)。可以看出与不稳定的团簇成核假说不同,在局域结构假说中形成了水分子间的长程有序结构。

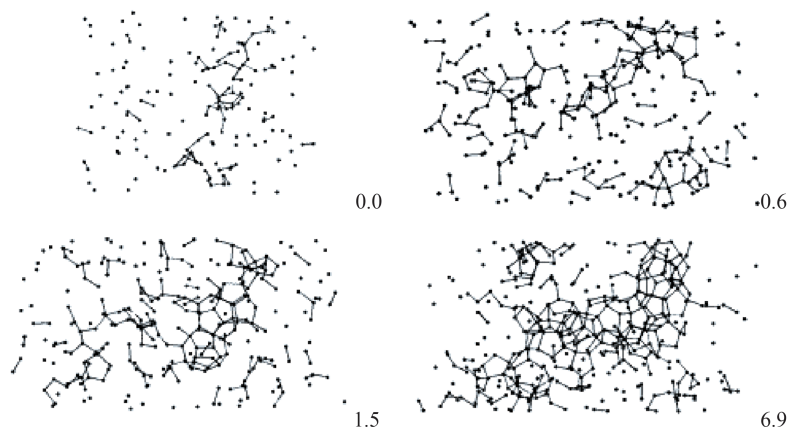


图5 随时间演化的水合物团簇结构的分子动力学模拟结果<sup>[23]</sup>

Fig.5 Molecular dynamics simulation results of hydrate cluster structure evolving with time<sup>[23]</sup>

### 2.1.3 “Blob”假说

“Blob”假说<sup>[10, 48-49]</sup>是不稳定水团簇成核假说和局域结构化成核假说的结合。此处的blob直译为“难以名状的一团”,是指由客体分子和水共同组成的、更稳定的且能长期存在的团簇。根据此假说(如图6),首先客体分子在水中溶解,并形成blob结构,这一步的发生是可逆的。在blob结构中,已经出现了水合物的水笼子结构,但这一结构并不稳定,始终在反复地发生着形成、分解,直到这些笼子组成的团簇达到临界尺寸。MOLINERO V等指出<sup>[10]</sup>,临界尺寸相当于5个笼子的大小,一旦达到临界尺寸,水合物将开始快速生长,首先形成无定型的水合物(amorphous clathrate),最后形成水合物晶体(crystalline clathrate)。需要强调的是,blob结构中的水合物笼子与无定型的水合物中的水分子笼子不同。在blob结构中,水分子并未限制在笼子结构中;而在无定型水合物中,水分子被牢牢限制在笼子上。

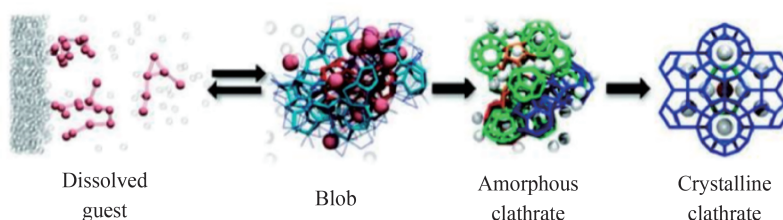


图6 基于分子动力学模拟的blob假说的成核机制<sup>[26]</sup>

Fig.6 Nucleation mechanism of blob hypothesis based on molecular dynamics simulation<sup>[26]</sup>

不同的分子动力学模拟给出了不同的结果,甚至有相互矛盾之处<sup>[1, 34]</sup>。为了检验上述成核机制,需要分子层面的实验测量,并对演化过程中的结构变化进行追踪,从而获得深入认识成核过程的必要微观信息。

## 2.2 生长过程

在分子层面,可以从水合物界面的晶体生长动力学、组分向生长界面的物质转移和热量转移三个方面理解水合物的生长过程。

如图7所示,经典的晶体生长理论<sup>[50]</sup>表明,有缺陷位点的表面形貌结构比台阶更有吸引力,台阶比平面有吸引力。生长的过程主要包含了甲烷、水等组分由体相向界面的物质转移<sup>[41, 50]</sup>。在图7中,水合物晶体的逐步生长包括:(i)团簇中的客体分子被运送到晶体表面;(ii)团簇吸附在晶体表面上,吸附后,一部分的水分子会从团簇中分离并扩散出去;(iii)团簇在表面扩散至晶体中的台阶;(iv)团簇附着在结晶台阶上,释放出

更多的溶剂分子;(v)团簇沿着台阶扩散到台阶中的缺陷点;(vi)团簇吸附在缺陷位点;(vii)团簇最终被固定在空间的三个维度上。

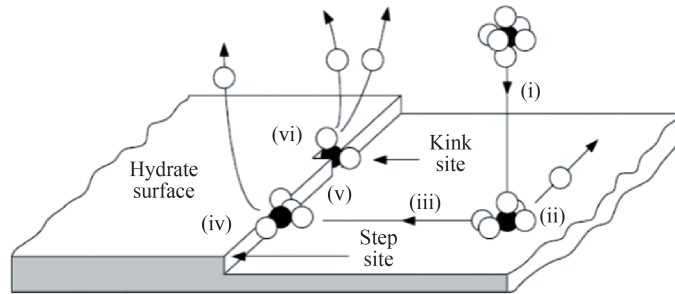


图7 水合物在表面的生长过程<sup>[50]</sup>  
Fig.7 The growth process of hydrate on the surface<sup>[50]</sup>

生长过程中的物质转移同样决定了生长过程的进行<sup>[50]</sup>。例如对于气液界面来说,当界面处形成一层甲烷水合物之后,水合物的生长将减缓。这是由于已形成的薄层水合物成为限制物质转移的壁垒,从而阻碍了生长的进一步进行<sup>[50]</sup>。

### 2.3 分解过程

甲烷水合物的分解,是与天然水合物矿藏的开发、生产、修复管道水合物堵塞等直接相关的过程,所以在能源应用层面广受关注和研究。水合物的分解是一个吸热过程,须从外部获取热量以破坏水分子之间的氢键,以及破坏水合物晶格的客体分子和水分子之间的范德华相互作用力,从而将水合物分解为水和气体。水合物分解的典型方法有降压、升温、注入热力学抑制剂等<sup>[51]</sup>。

甲烷水合物的记忆效应现象(memory effect)是与分解过程相关的一个有趣的现象<sup>[52-53]</sup>。如图8,记忆效应是指当甲烷水合物融化后,若再次降低温度进行二次生长,则水合物形成过程所需的诱导时间更短、形成条件也更容易。水合物研究普遍得到相似的结果,即水合物在中等温度下融化后会保留其曾结晶的记忆。如果在给定的压力下将水合物系统加热到足够高的水合物生成温度以上,则记忆效应将被破坏<sup>[24]</sup>。

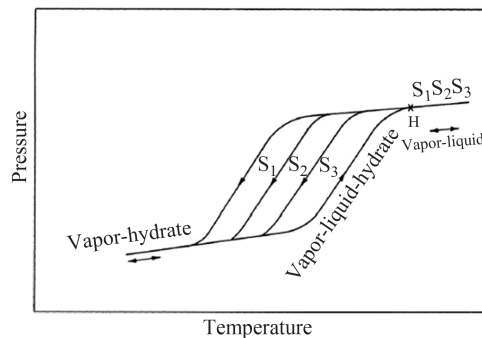


图8 记忆效应示意图:甲烷水合物连续升降温的曲线<sup>[52]</sup>  
Fig.8 Schematic diagram of memory effect: the curve of continuous rise and fall of methane hydrate<sup>[52]</sup>

对记忆效应现象的观察结果,总体上有两个相反的假设解释:一部分研究者认为水合物分解后,肉眼看不到的水合物的结构保留在溶液中或在冰表面;另一部分人的观点是水合物分解后,气体客体分子以过饱和的形式保留在溶液中。

研究记忆效应的微观机制对天然气能源行业具有重要意义。例如,在管道中最初形成水合物之后,水合物的分解应确保液态水的去除。如果不除去水相,将很容易使水合物再结晶,堵塞管路。

## 3 谱学研究现状-水合物体相结构研究

目前已开展的关于可燃冰相关研究,多局限于热力学特性、可燃冰体相结构方面<sup>[4-7]</sup>。对于可燃冰形成机理及其动力学过程的研究,尤其是实验研究几乎尚未展开<sup>[8, 11-12]</sup>。尽管水合物形成、分解的热力学相对完

善,但仍有许多与水合物成核和生长动力学有关的悬而未决的问题。正如RIPMEESTER J A和ALAVI S所指出的<sup>[34]</sup>,成核、分解和再结晶过程中的记忆效应是关于笼状水合物科学应理解的最重要的突出问题。在分子水平上理解水合物成核是一个巨大的挑战,随机性以及无法探测与成核过程相关的小长度和时间尺度使在成核过程中很难通过实验确定分子水平的变化<sup>[14]</sup>。近年来,不同的实验方法被用于体相的甲烷水合物演化过程的研究,下面简要介绍其中几种常用的谱学实验方法。

### 3.1 红外和拉曼振动光谱技术

水分子在水合物中形成的多面体笼状结构与液态水的结构差异,以及游离态客体分子和嵌入笼子内的客体分子的局域环境变化,可以通过红外或拉曼振动光谱测量。相对拉曼光谱,水合物的红外光谱研究要少很多<sup>[44]</sup>,原因在于:1)水分子OH振动谱的红外吸收强,不易做透射谱的测量;2)一些客体分子,如氧气、氢气等,不具有红外活性。图9(a)展示了液态水和甲烷水合物的红外光谱,二者最明显的差别是3 000~3 500  $\text{cm}^{-1}$  OH伸缩振动频段,甲烷水合物晶体中形成了长程有序的氢键网络结构,导致其OH振动频率显著红移且峰宽变窄;甲烷CH伸缩振动对应的红外吸收峰显然被巨大的OH的红外谱掩盖掉了。

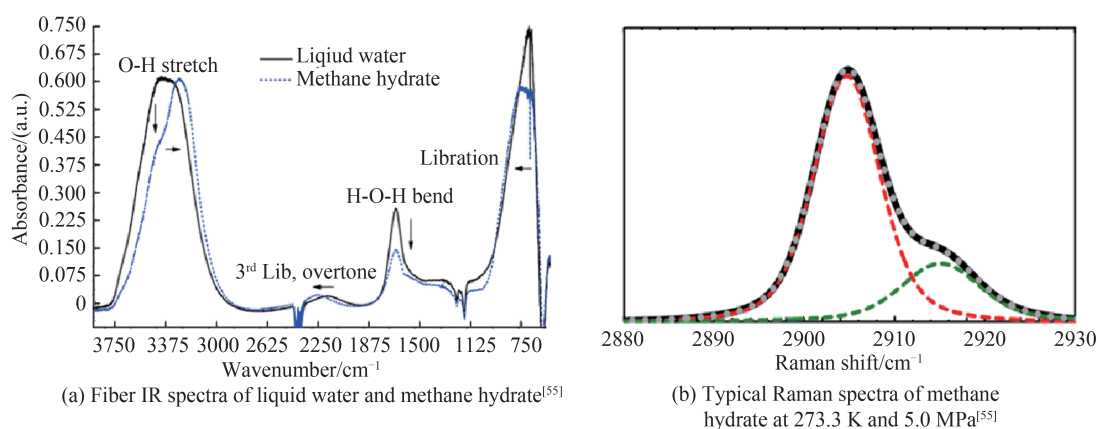


图9 甲烷水合物的红外光谱和拉曼光谱

Fig.9 Infrared and Raman spectra of methane hydrate

作为红外谱的互补光谱学分析手段,拉曼光谱可以提供气体水合物组分结构和水笼子占有率等关键信息。甲烷分子处于气态、溶于水中或嵌入笼状结构内,所对应的共振峰位、峰宽会发生变化。如图9(b)所示<sup>[54-55]</sup>,黑色实线为实验数据。红色虚线,5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>型笼的拉曼峰;绿色虚线为5<sup>12</sup>型笼的峰;灰色虚线是红色和绿色虚线的叠加,S-I型甲烷水合物的拉曼光谱包含了两个甲烷分子的振动模式,分别对应着甲烷分子嵌入在5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>型笼(2 905  $\text{cm}^{-1}$ )和5<sup>12</sup>型笼(2 915  $\text{cm}^{-1}$ )。因此,可以通过拉曼光谱结果中甲烷分子的特征峰来判断是否有可燃冰生成。同时,还可以从甲烷的拉曼位移(Raman Shift)为2 905  $\text{cm}^{-1}$ 和2 915  $\text{cm}^{-1}$ 的两个特征峰的相对强度,来判断生成的可燃冰的晶体结构。SCHICKS J M等<sup>[56]</sup>分别研究了多种气体客体分子水合物的拉曼光谱,包括甲烷水合物、二氧化碳水合物、不同混合比例的二氧化碳甲烷的气体水合物。

### 3.2 中子衍射和X射线衍射

获得晶体结构最直接的手段就是晶体衍射技术。中子衍射(neutron diffraction)利用中子的布拉格衍射峰<sup>[57]</sup>分析晶体的结构,结合中子衍射谱,它也可以用于研究非晶态物质(例如液体和玻璃)的局域结构<sup>[58]</sup>。中子衍射已被用于探测水合物的结晶度、水合物晶体类型,分析水合物形成之前的水结构和熔融水合物的水结构<sup>[24, 27, 59]</sup>,并且可以确定样品何时完全分解<sup>[60-61]</sup>。如图10(a)即为甲烷水合物在纯S-I笼状水合物中分别在0.4 GPa和290 K时以及在S-I与S-II混合笼状水合物中样品在0.8 GPa和282 K时的粉末中子衍射图<sup>[60]</sup>。

中子对原子核的排布敏感,X射线衍射(X Ray Diffraction, XRD)提供的则是电子云的分布信息。在甲烷水合物的研究中,X射线衍射可用于不同水合物物相(单一或混合相)的分析和晶体结构的分析(元胞参数等)<sup>[62]</sup>,追踪水合物结构随时间的演化过程<sup>[63]</sup>。图10(b)为温度为198 K时甲烷水合物向冰转化过程中,时间可分辨的原位X射线衍射曲线,图中衍射峰上标记晶面的指数<sup>[63]</sup>。此外,通过设计全反射条件,X射线反射谱还可以携带靠近界面附近的结构信息<sup>[63]</sup>。

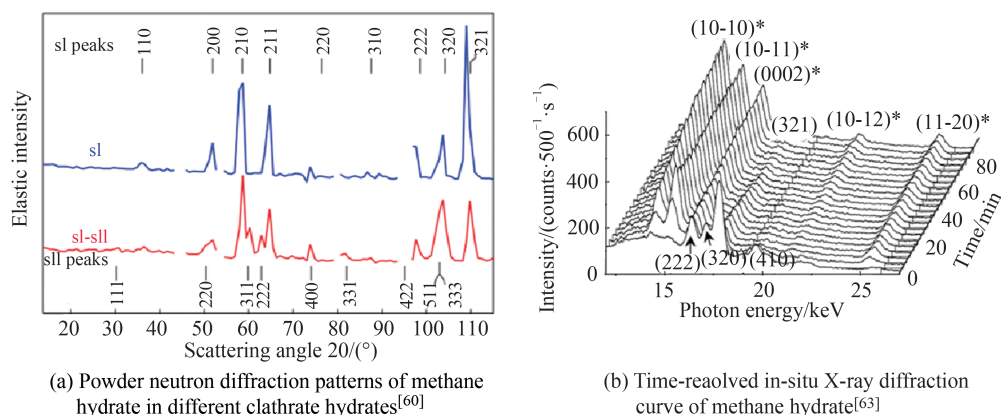


图10 甲烷水合物的中子衍射谱和X射线衍射谱  
Fig.10 Neutron diffraction spectrum and X-ray diffraction spectrum of methane hydrate

综上所述,目前针对甲烷水合物演化过程的相关研究,通过拉曼散射、中子衍射或其他实验方法仅能有限地提取成核过程中的微观信息,因此仍局限于体相结构、热力学特性等体相性质的探究。实验上关键的困难不仅在于这些技术缺乏表面特异性,而且传统的表面分析手段也难以适用于高压环境下液体界面的研究,极大限制了在分子层面对甲烷水合物的成核等机理的认知,也限制了可燃冰资源新技术开发。解决这一问题的关键是利用界面敏感的新技术在实验上直接探测界面处可燃冰的生长、演化、分解的动态过程。基于超快激光的界面敏感和频振动光谱学(SFVS)是液体界面的独特分析工具<sup>[13]</sup>,下文的主要工作是利用表面敏感的和频振动光谱技术,从分子层面对甲烷水合物成核过程进行研究。

#### 4 和频振动光谱-水合物界面结构研究

在甲烷水合物分子层面的研究中,气液界面显得尤为重要。甲烷水合物是由甲烷和水分子组成,而甲烷分子在水中的溶解度极低,约每4 000个水分子中溶解1个甲烷分子,远远小于甲烷水合物中甲烷与水分子的比例。成核结晶的前提条件是要形成高浓度的甲烷与水的混合。显然,甲烷极为稀释的体相难以形成晶核。然而,在高压环境下,大量甲烷分子扩散进入水的表层,在表层附近形成高浓度甲烷与水的混合。分子动力学模拟计算的结果如图11所示<sup>[64]</sup>,图中0位置即代表气液界面,该处甲烷的密度显著提高。因此,气液界面有可能是甲烷水合物首先开始成核生长的关键<sup>[65-69]</sup>。但由于实验手段的约束,在高压环境探测液体的界面微观结构非常困难,导致自然界可燃冰是如何高效率成核、结晶这一基本问题成为长期的未解之谜。

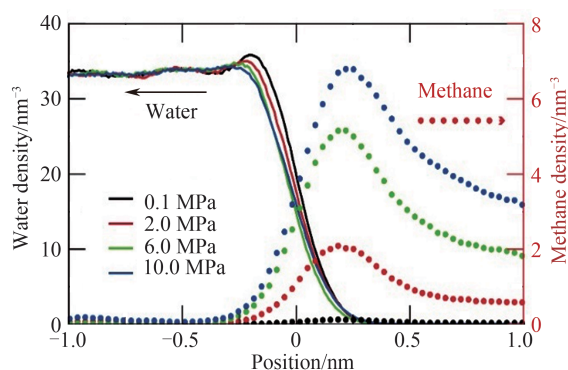


图11 甲烷-水界面处,甲烷和水分子密度分布的模拟计算结果<sup>[64]</sup>  
Fig.11 Simulation results of the density distribution of methane and water molecules at the methane-water interface<sup>[64]</sup>

和频振动光谱(SFVS)技术作为非线性光谱学的一个分支,不仅具有原位、无损、无扰动探测的优点,与电子束等表面技术相比,还突破了真空条件的限制,可在实际物理和化学环境下表征被覆盖的界面<sup>[70]</sup>。尤其是它可以提供液相界面的振动光谱,从而可以提取界面分子的指纹和结构信息。在电偶极矩近似下,和



频过程在中心反演对称的体系被禁止;只有在中心反演对称破缺的情况下,例如表面、界面,和频过程才被允许发生。因此,和频振动光谱具有表(界)面分辨的能力。显然,作为光进光出的非侵扰式测量技术,和频振动光谱是在高压环境下研究甲烷笼状物的成核和解离过程的独特手段。利用和频振动光谱技术,首次在实验上直接观测到了甲烷水合物高效成核的微观过程,揭示了界面对甲烷水合物成核的关键作用,为研发高效率合成(气体储存)或抑制(预防输气管路堵塞)甲烷、氢气等水合物的新技术奠定了必要的基础<sup>[64]</sup>。

#### 4.1 和频振动光谱测量系统

图 12 展示了基于飞秒激光的和频振动光谱仪系统。波长固定的 800 nm 窄带皮秒脉冲和波长可调谐的宽带飞秒中红外脉冲重合在样品表面,从样品辐射出的和频光通过带通滤波片和单色仪后,由高灵敏的电子倍增电荷耦合器件(Electron Multiplying Charge Coupled Device, EMCCD)收集。实验中使用的可调波长中红外光,通过光参量放大(Optical Parametric Amplification, OPA)和差频产生(Differential Frequency Generation, DFG)过程产生。窄带的皮秒脉冲是将 800 nm 的飞秒脉冲光经自行搭建的脉冲整形器(pulse shaper)滤波后产生。在脉冲整形器中,光束入射到光栅上,各频率的分量将会沿着不同方向衍射,随后用柱透镜将光束准直照射到带有狭缝的反射镜。通过调节狭缝的位置和宽度可以选择输出光的频率和带宽。在实验中,通常将可见光的输出波长宽度设定为 1 nm,对应的波数为  $15 \text{ cm}^{-1}$ ,对应的时间宽度约为 2 ps。相较于皮秒、纳秒激光,飞秒红外脉冲即可提供产生和频过程所需的瞬时强光电场,同时也可以避免对样品的加热效应,尤其是后者对于研究成核、结晶过程中至关重要。

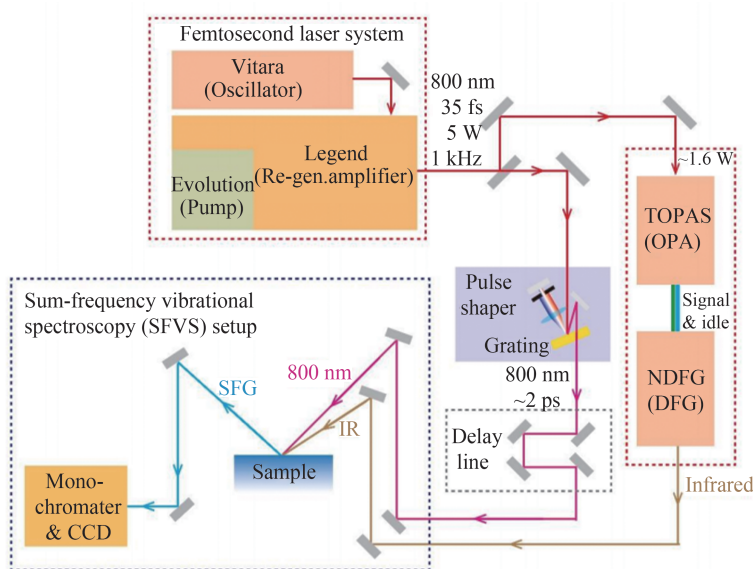


图 12 非共线的和频振动光谱测量系统及飞秒放大器系统示意图

Fig.12 Schematic diagram of non-collinear sum-frequency vibration spectrum measurement system and femtosecond amplifier system

#### 4.2 气液界面的成核、生长过程的和频振动光谱研究

为了验证在高压低温环境下,水的体内尚未发生变化前,甲烷气体和水的界面处已经发生了显著的结构改变,固定样品温度在  $4.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,将甲烷气体的压强从 0.1 MPa 逐渐升高至 8.0 MPa,利用和频振动光谱技术和拉曼技术分别监测界面和体相结构的变化。为了避开甲烷对入射红外光的吸收影响,选取了重水( $\text{D}_2\text{O}$ )。

图 13 展示了  $4.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$  甲烷气体压强在 0.1 MPa 和 8.0 MPa 时水的拉曼光谱。显然,即使在高压环境下,体相水的光谱未发生明显变化,意味着水的体相结构几乎未受影响。与之形成强烈对比的是,界面处氢键网络的振动谱却发生了非常显著的变化。如图 14 所示,可以看到,气液界面和频振动光谱的强度随着压强的升高而增加。特别是在 8.0 MPa 下,光谱的强度增强了一个量级,同时界面光谱的低频模式出现大于  $10 \text{ cm}^{-1}$  的红移。类似液体水结晶为冰,OH 伸缩振动谱低频模式的红移往往意味着氢键网络长程有序的出现。此外,8.0 MPa 时的界面光谱与多晶的甲烷水合物(polycrystalline methane clathrate)的和频光谱类似。

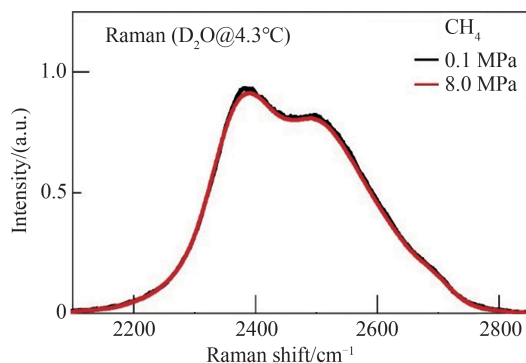


图 13 温度 4.3 °C, 0.1 MPa (1 个大气压) 和 8.0 MPa 甲烷气体压强下的水 ( $D_2O$ ) 的拉曼光谱

Fig.13 Raman spectrum of water ( $D_2O$ ) at a temperature of 4.3 °C, 0.1 MPa (1 atm) and 8.0 MPa methane gas pressure

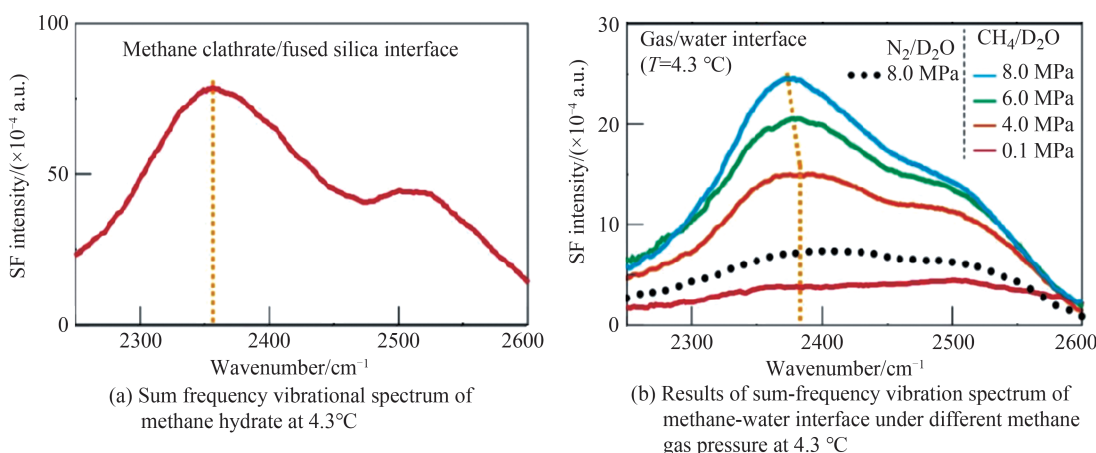


图 14 界面处甲烷水合物的和频振动光谱

Fig.14 Sum frequency vibrational spectrum of methane hydrate at the interface

为了进一步排除气液界面处水分子结构的变化是由于高压环境所致,将甲烷气体替换为氮气,在相同的温度、压强条件(氮气压强 8.0 MPa, 温度 4.3 °C)下重复上述实验。氮气水合物的生长需要较高的压强,在该条件下无法生成氮气水合物。结果表明,高压氮气引起的和频光谱变化远小于甲烷,且光谱特征也未改变,如图 14(b)所示。

综上,相同温度、压强条件下(甲烷压强 8.0 MPa, 温度 4.3 °C),气液界面处的和频振动光谱、拉曼光谱结果表明,气液界面处的水分子结构发生变化,而体相水分子结构并未发生变化。同时,气液界面水的氢键网络已展现出长程有序结构特征。

为了进一步验证气液界面是否已经生成了甲烷-水的笼状结构,针对笼状结构的特征谱做了跟踪监测。理论分析表明,水的笼状结构浮在气液界面处时,暴露于气相一侧的笼状物上水分子在  $2650\text{ cm}^{-1}$  附近存在一个特征峰,与液体水表面未成氢键的自由 OD 模式的频率( $2720\text{ cm}^{-1}$ )相邻近。在 8.0 MPa 下,未成氢键 OD 模式附近的和频光谱随温度的演化展示在图 15 中。系统维持在甲烷压强 8.0 MPa、温度 15.5 °C 时,随着时间的推移,自第 3 h 开始,除了水表面常见的  $2720\text{ cm}^{-1}$  模式外,观测到一个新的模式出现,并随时间或降温逐渐增强。该模式的中心位置  $2660\text{ cm}^{-1}$ ,与理论预期笼状结构的特征模式相符。这一结果表明,当温度、压强达到相变条件,在气液界面处有大量的笼状结构生成,即成核是优先在甲烷/水界面处发生的。

虽然甲烷难溶于水,但是一旦甲烷-水笼状结构生成,难溶的甲烷分子就被嵌入在水分子连结成的笼子内。因笼状物可以与水成氢键而变得易溶于水,于是,甲烷会随着笼状物大量扩散进入水的体相,为后续生长成宏观晶体提供充足的“原料”。此外,上述结果还表明,即使在高压甲烷与水形成的界面,笼状物的生成也较为缓慢,需要等待充足的时间;这对应于图 3 可燃冰结晶过程中的诱导时间(induction time)。

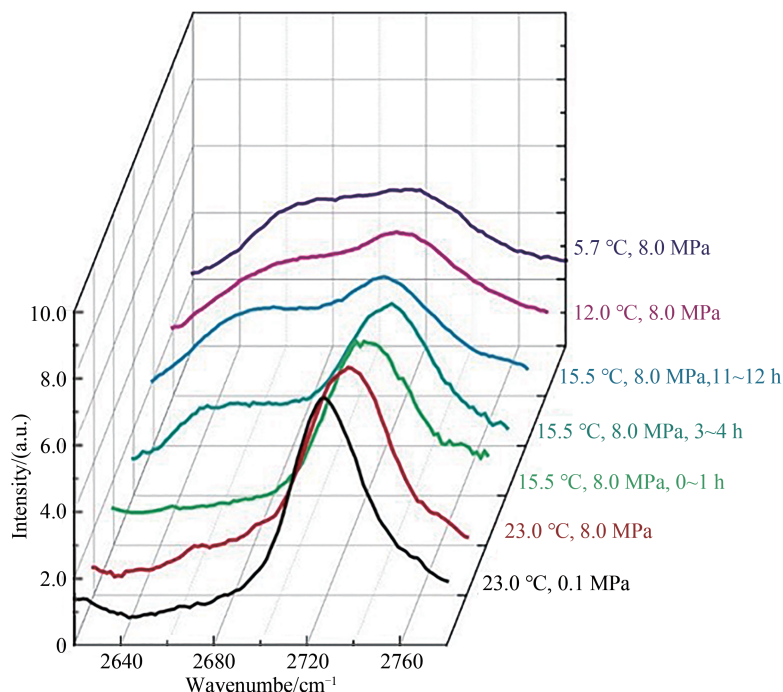


图 15 甲烷水合物形成过程中 Dangling-OD 部分的变化

Fig.15 Changes of Dangling-OD during the formation of methane hydrate

气体水合物再结晶过程中展现出来的记忆效应现象(memory effect)是有趣但长期悬而未决的问题<sup>[63-64]</sup>。为了研究可燃冰晶体融化后溶液的结构特征,我们制备了固体可燃冰再将其融化,利用和频振动光谱探测可燃冰在结晶前和融化后界面处的特征光谱。图 16 中的实验结果展示,其中,5.7 °C 为形成水合物前的光谱;在 5.7 °C 搅拌 1~2 h 后,界面形成薄层甲烷水合物,随后升高温度至 14.0 °C,水合物完全溶解。14.5 °C 和 11.7 °C 为融化后的光谱结果。笼状结构的特征谱在生成可燃冰前和将其融化后几乎相同。这说明可燃冰融化后,虽然晶体不复存在,但组成晶体的微观笼状结构仍大量存在于水中,因而,在重新结晶时大大节约了生成笼状结构所花费的漫长的诱导时间。为了验证笼状结构的稳定性,将样品温度升至 20 °C,笼状结构的特征谱仍可维持 30 min 左右。即笼状结构是稳定的,可长时间存续在融化的液体中。这一结果揭示了记忆效应的微观机制。

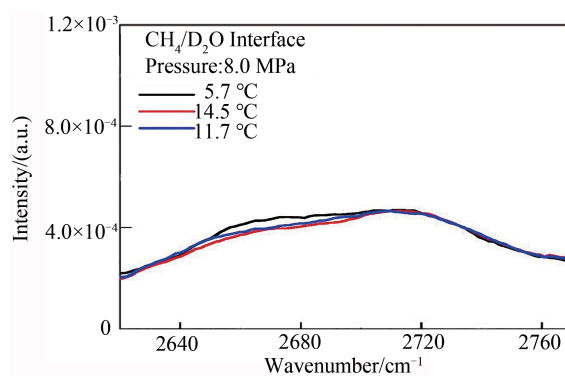


图 16 形成薄层水合物再融化前后的和频振动光谱结果

Fig.16 Sum-frequency vibrational spectroscopy results before and after forming a thin layer of hydrate and remelting

基于上述和频振动光谱研究,可以建立甲烷水合物在气液界面上的形成微观过程的图像。如图 17 所示,第一阶段,在高压环境下,甲烷分子扩散到界面水分子层中,并且界面水分子层中甲烷达到足够的浓度;第二阶段,甲烷-水笼状结构出现在气液界面上,将难溶于水的甲烷气体分子包裹在水分子组成的笼子内,它作为一种稳定的团簇结构,可以在体相的水中溶解,即使晶体融化该结构依然可以长时间存在于水中;第

三阶段,甲烷-水笼状结构生长达到临界尺寸,介观乃至宏观可燃冰开始生成。由第一个相(Phase-I)转变为第二个相(Phase-II)的特征温度与系统的相变温度有关;由第二个相(Phase-II)转变为第三个相(Phase-III)的特征温度与使用的水的最大密度温度有关。

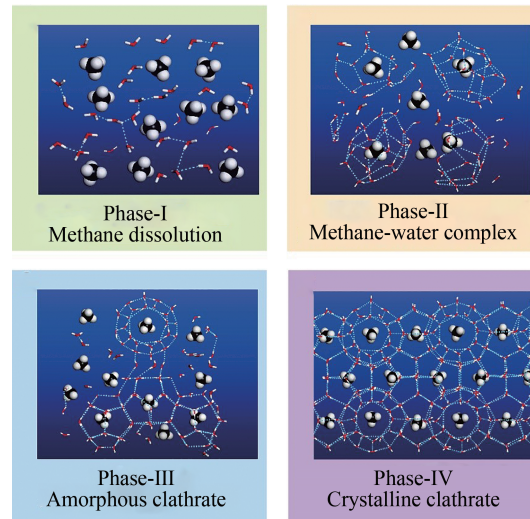


图17 甲烷水合物在甲烷-水气液界面的生成过程示意图

Fig.17 Schematic diagram of the formation process of methane hydrate at the methane-water gas-liquid interface

## 5 总结与展望

本文以水合物演化的分子动力学模拟为基础,梳理了现有关于水合物演化路径初步认知;以光谱学方法为主,讨论了水合物实验研究的进展和展望;然后基于上述和频振动光谱研究,测得S-I型甲烷水合物的和频振动光谱,并以此特征光谱为参考,作为判断气液界面是否有水合物生成的依据。在实验上证明了甲烷水合物的成核过程首先在气液界面开始。通过测量固定温度下气液界面和频振动光谱特征随气体压强的变化,并与相同条件下的拉曼光谱、高压氮气-水界面和频振动光谱进行对比,结果表明甲烷水合物的成核过程首先在气液界面发生。通过实验,将甲烷水合物的成核过程分为三个阶段,对应于甲烷与水共同组成的三个相;三个相之间,存在两个特征温度。通过对固定压强下,和频振动光谱随温度的变化关系,以拟合的方式定量分析数据,将成核过程分为三个阶段,分别对应于甲烷气体溶解于表面水分子层、甲烷-水复合物、非晶形的水合物。

在过去的10到15年中,研究人员对笼形水合物成核的认识取得了一定的进展。然而,仍然有许多悬而未决的问题亟待解决。潜在的未来研究方向包括:

1)成核微观过程的深入解析。和频光谱技术为揭示气体水合物成核过程提供了重要的实验数据,美中不足的是,它只能测量水分子氢键网络的特征谱,而无法探测嵌入在笼子中高度对称的甲烷分子。而由水的氢键网络特征谱分析其微观细致的结构非常困难,以至于它尚难以回答在成核过程中笼状结构形成步骤的问题,例如是较小的笼子容易生成还是较大的笼子更易出现。而回答此类问题需要直接测量嵌入其中的甲烷分子,因为笼子大小会改变甲烷的振动频率。因此,需要进一步开发新的超快光谱技术,使其能够原位观测界面处的甲烷演化过程。

2)盐离子、水溶性分子、矿物质界面等在甲烷水合物成核中的作用。自然界中,绝大部分的甲烷水合物分布于海底。自然环境与已开展实验中设定环境的最大区别在于,实验中使用纯净水,而海水当中包含大量盐离子、水溶性有机分子、悬浮物等。这些物质对甲烷水合物的成核、生长具有不可忽视的影响。了解这些因素将有助于我们理解以及调控可燃冰的成核、生长过程。

3)动力学水合物抑制剂(Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI)的机理。目前已知多种KHI会显著抑制气体水合物的生成。对不同水合物抑制剂如何工作的理解尚不完整。分子动力学模拟与实验的有机结合可以发挥重要作用,为我们提供有关KHI如何与水、客体分子和成核水合物表面相互作用的分子水平信息。

自然界存有大量的甲烷、二氧化碳等气体水合物,它们紧密关系着人类社会的未来。例如,气候变暖会导致大量被封存在冻土、冰川中的温室气体释放,形成令人生畏的正反馈温度效应。开发利用笼状水合物,需要基础认识上的突破,这离不开新理论、新表征技术的不断进步,使人们可以深入理解气体水合物的奥秘。

#### 参考文献

- [1] SLOAN E D, KOH C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd ed, Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [2] SLOAN E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 353-359.
- [3] LEE J Y, RYU B J, YUN T S, et al. Review on the gas hydrate development and production as a new energy resource[J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2011, 15(4): 689-696.
- [4] SLOAN E D, FLEYFEL F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice[J]. *AIChE Journal*, 1991, 39(9): 1281-1292.
- [5] CHRISTIANSEN R L, SLOAN E D. Mechanisms and kinetics of hydrate formation [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, 715: 283-305.
- [6] SUBRAMANIAN S, SLOAN E D. Molecular measurements of methane hydrate formation [J]. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 158: 813-820.
- [7] MOON C, TAYLAR P C, RODGER P M. Molecular dynamics study of gas hydrate formation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(16): 4706-4707.
- [8] BUCHANAN P, SOPER A K, THOMPSON H, et al. Search for memory effects in methane hydrate: structure of water before hydrate formation and after hydrate decomposition[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(16): 164507.
- [9] GUPTA A, DEC S F, KOH C A, et al. NMR investigation of methane hydrate dissociation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(5): 2341-2346.
- [10] JACOSON L C, HUJO W, MOLINERO V. Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(33): 11806.
- [11] KOGA T, WONG J, ENDOH M K, et al. Hydrate formation at the methane/water interface on the molecular scale [J]. *Langmuir*, 2010, 26(7): 4627-30.
- [12] BRAEUER A, HANKEL R F, MEHNERT M K, et al. A Raman technique applicable for the analysis of the working principle of promoters and inhibitors of gas hydrate formation[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2015, 46(11): 1145-1149.
- [13] SUN S, TIAN C, SHEN Y R. Surface sum-frequency vibrational spectroscopy of nonpolar media[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112(19): 5883-5887.
- [14] WARRIER P, KHAN M N, SRIVASTAVA V, et al. Overview: nucleation of clathrate hydrates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145(21): 211705.
- [15] KVENVOLDEN K A. Methane hydrates resources in the near future?[J]. *JNOC-TRC of Japan*, 1998, October 20-22, 1998.
- [16] CHONG Z R, YANG S H B, BABU P, et al. Review of natural gas hydrates as an energy resource: prospects and challenges[J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 1633-1652.
- [17] WAALS J H VAN DER, PLATTEEUW J C. Validity of clapeyron's equation for phase equilibria involving clathrates[J]. *Nature*, 1959, 183(4659): 462.
- [18] BALLARD A L, SLOAN JR E D. The next generation of hydrate prediction: an overview[J]. *Journal of Supramolecular Chemistry*, 2002, 2(4-5): 385-392.
- [19] MEHTA A P, HEBERT P B, CADENA E R, et al. Fulfilling the promise of low dosage hydrate inhibitors: journey from academic curiosity to successful field implementation[C]. *Offshore Technology Conference*, 2002.
- [20] FLORUSSE L J, PETERS C J, SCHOONMAN J, et al. Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate [J]. *Science*, 2004, 306(5695): 469-471.
- [21] MAO W L, MAO H K, GONCHAROV A F, et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate [J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2247-2249.
- [22] STROBEL T A, TAYLOR C J, HESTER K C, et al. Molecular hydrogen storage in binary THF-H<sub>2</sub> clathrate hydrates [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(34): 17121-17125.
- [23] BREWER P G, FRIEDERICH G, PELTZER E T, et al. Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO<sub>2</sub>[J]. *Science*, 1999, 284(5416): 943-945.
- [24] PARK Y, KIM D Y, LEE J W, et al. Sequestering carbon dioxide into complex structures of naturally occurring gas hydrates [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(34): 12690-12694.
- [25] MA Z W, ZHANG P, BAO H S, et al. Review of fundamental properties of CO<sub>2</sub> hydrates and CO<sub>2</sub> capture and separation using hydration method [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1273-1302.

- [26] MOHAMMADI A H, ANDERSON R, TOHIDI B. Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling [J]. *AIChE Journal*, 2005, 51(10): 2825-2833.
- [27] BOSWELL R. Is gas hydrate energy within research?[J]. *Science*, 2009, 325(5943):957-958.
- [28] KOH C A, SLOAN E D, SUM A K, et al. Fundamentals and applications of gas hydrates [J]. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 2011, 2: 237-57.
- [29] WALSH M R, HANCOCK S H, WILSON S J, et al. Preliminary report on the commercial viability of gas production from natural gas hydrates[J]. *Energy Economics*, 2009, 31(5): 815-823.
- [30] FANDINO O, RUFFINE L. Methane hydrate nucleation and growth from the bulk phase: further insights into their mechanisms[J]. *Fuel*, 2014, 117: 442-449.
- [31] MAKOTO S, YASUHIKO H M. Behavior of clathrate hydrate formation at the boundary of liquid water and a fluorocarbon in liquid or vapor state[J]. *Chemical Engineering Science*, 1995, 51(13):3505-3517.
- [32] SAKAMAKI R, SUM A K, NARUMI T, et al. Thermodynamic properties of methane/water interface predicted by molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(14): 144702.
- [33] AMAN Z M, KOH C A. Interfacial phenomena in gas hydrate systems[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1678-90.
- [34] RIPMEESTER J A, ALAVI S. Some current challenges in clathrate hydrate science: Nucleation, decomposition and the memory effect[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2016, 20(6): 344-351.
- [35] BAI D S, CHEN G J, ZHANG X R, et al. How properties of solid surfaces modulate the nucleation of gas hydrate[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5:12747.
- [36] LONG Z, LIANG D, LI D. Kinetic effect of single  $MgCl_2$  and  $NaCl$  aqueous solutions on ethane hydrate formation[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2015, 93(8): 891-896.
- [37] YI L, LIANG D, LIANG S, et al. Molecular dynamics study of  $CH_4$ - $CO_2$  mixed hydrate dissociation[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2015, 10(6): 823-832.
- [38] LI D, LIANG D, PENG H, et al. Thermal conductivities of methane-methylcyclohexane and tetrabutylammonium bromide clathrate hydrate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123(2): 1391-1397.
- [39] ZHANG Z C, GUO G J. The effects of ice on methane hydrate nucleation: a microcanonical molecular dynamics study[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(29): 19496-19505.
- [40] JI H, CHEN D, ZHAO C, et al. Molecular dynamics simulation of methane hydrate formation and dissociation in the clay pores with fatty acids[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(2): 1318-1325.
- [41] LEDERHOS J P, LONG J P, SUM A, et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(8): 1221-1229.
- [42] DIMO KASHCHIEV A F. Driving force for crystallization of gas hydrates[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 241: 220-230.
- [43] DIMO KASHCHIEV A F. Nucleation of gas hydrates[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 243: 476-489.
- [44] SLOAN JR E D. International conference on gas hydrates [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, 1994, 715.
- [45] SKOVBORG P, NG H J, RASMUSSEN P, et al. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates[J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48(3): 445-453.
- [46] NATARAJAN V, BISHNOI P R, KALOGERAKIS N. Induction phenomena in gas hydrate nucleation [J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(13): 2075-2087.
- [47] RADHAKRISHNAN R, TROUT B L. A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: application to  $CO_2$  hydrate clathrates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, 117(4): 1786-1796.
- [48] JACOBSON L C, HUJO W, MOLINERO V. Nucleation pathways of clathrate hydrates: effect of guest size and solubility[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(43): 13796-13807.
- [49] JACOBSON L C, MATSUMOTO M, MOLINERO V. Order parameters for the multistep crystallization of clathrate hydrates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(7): 074501.
- [50] ELWELL D S H J. *Crystal growth from high-temperature solutions*[M]. London, UK: Academic Press, 1975.
- [51] DAVIES S R, SELIM M S, SLOAN E D, et al. Hydrate plug dissociation [J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(12): 4016-4027.
- [52] SCHROETER J P, KOBAYASHI R, HILDEBRAND M A. Hydrate decomposition conditions in the system hydrogen sulfide-methane-propane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1983, 22(4): 361-364.
- [53] VYSNIAUSKAS A, BISHNOI P R. A kinetic study of methane hydrate formation[J]. *Chemical Engineering Science*, 1983, 38(7): 1061-1072.
- [54] HESTER K C, WHITE S N, PELTZER E T, et al. Raman spectroscopic measurements of synthetic gas hydrates in the ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 98(2-4): 304-314.

- [55] KOMATSU H, SASAGAWA T, YAMAMOTO S, et al. Methane clathrate hydrate dissociation analyzed with Raman spectroscopy and a thermodynamic mass transfer model considering cage occupancy[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 489: 41-47.
- [56] SCHICKS J M, ERZINGER J, ZIEMANN M A. Raman spectra of gas hydrates--differences and analogies to ice 1h and (gas saturated) water[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2005, 61(10): 2399-2403.
- [57] WILKINSON M K, WOLLAN E O, KOEHLER W C. Neutron diffraction[J]. *Annual Review of Nuclear Science*, 1961, 11(1): 303-348.
- [58] WORACEK R, SANTISTEBAN J, FEDRIGO A, et al. Diffraction in neutron imaging-a review [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2018, 878: 141-158.
- [59] COX S J, TAYLOR D J F, YOUNGS T G A, et al. Formation of methane hydrate in the presence of natural and synthetic nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(9): 3277-3284.
- [60] RANIERI U, KOZA M M, KUHS W F, et al. Fast methane diffusion at the interface of two clathrate structures[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1076.
- [61] THOMPSON H, SOPER A K, BUCHANAN P, et al. Methane hydrate formation and decomposition: structural studies via neutron diffraction and empirical potential structure refinement[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 124(16): 164508.
- [62] LIU Changling, MENG Qingguo. Application of X-ray diffraction method in the study of natural gas hydrate[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4):468-479.  
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.
- [63] BOEWER L, NASE J, PAULUS M, et al. On the spontaneous formation of clathrate hydrates at water-guest interfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(15): 8548-8555
- [64] LIANG R, XU H, SHEN Y, et al. Nucleation and dissociation of methane clathrate embryo at the gas-water interface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(47): 23410.
- [65] DONG Lee J, SUSILO R, ENGLEZOS P. Methane-ethane and methane-propane hydrate formation and decomposition on water droplets[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(15): 4203-4212.
- [66] BELTRAN J G, SERVIO P. Morphological investigations of methane-hydrate films formed on a glass surface[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(10): 4339-4347.
- [67] ZHONG D L, YANG C, LIU D P, et al. Experimental investigation of methane hydrate formation on suspended water droplets[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 327(1): 237-244.
- [68] LIU J Y, ZHANG J, LIU Y L, et al. Experimental and modeling studies on the prediction of gas hydrate formation[J]. *Journal of Chemistry*, 2015, 2015: 1-5.
- [69] BOTIMER J D, DUNN-RANKIN D, TABOREK P. Evidence for immobile transitional state of water in methane clathrate hydrates grown from surfactant solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 142: 89-96.
- [70] SHEN Y R. *Fundamentals of sum-frequency spectroscopy*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.