

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180821

甲烷水合物分解过程的微尺度测量

周雪冰^{1,2,3,4}, 刘婵娟^{1,2}, 罗金琼^{1,2}, 梁德青^{1,2}(¹ 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; ² 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;³ 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640;⁴ 中国科学院广州天然气水合物中心, 广东 广州 510640)

摘要: 实验采用激光拉曼和X射线粉末衍射(PXRD)在253 K,常压条件下对甲烷水合物的分解过程分别进行了原位测量。研究发现,位于表层的甲烷水合物在前30~50 min内发生分解并生成I h冰相,随后表层冰相对内层水合物相的包覆引起了“自保护”效应的产生并导致甲烷水合物分解速率显著降低。分解过程中,甲烷在水合物大小笼中的含量之比始终保持在3.2左右,同时水合物晶面特征峰峰面积也按照相同的曲线下降,表明甲烷水合物以晶胞为单位进行整体分解。I h冰的各个晶面特征峰峰面积差异化的增长曲线表明形成的I h冰相倾向于片状生长,有助于在水合物表面生成一层冰膜,进而产生“自保护”效应。

关键词: 甲烷;水合物;动力学;微尺度

中图分类号: TK 123

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 03-1042-06

Microscopic measurements on methane hydrate dissociation

ZHOU Xuebing^{1,2,3,4}, LIU Chanjuan^{1,2}, LUO Jinqiong^{1,2}, LIANG Deqing^{1,2}

(¹ Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ² CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ³ Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ⁴ Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: The decomposition process of methane hydrate was measured by laser Raman and X-ray powder diffraction (PXRD) at 253 K under normal pressure. The results showed that the methane hydrates at the surface dissociated into I h ice in the initial 30—50 min and then the ice film covered the hydrate phase which triggered the "self-preservation" effect and finally led to a dramatic decrease in dissociation rate of methane hydrate. During the dissociation, the ratio of methane content in large and small hydrate cages obtained from Raman spectra remained stable at around 3.2 which was generally in accord with the ratio of large to small cages in methane hydrate, while the characteristic peaks of hydrate lattice planes in the powder X-ray diffraction patterns decreased in the same profile, suggesting that the methane hydrate dissociated as a whole crystal unit. However, the characteristic peaks of I h ice lattice planes increased in different ways. The intensity of (002) plane was found to increase linearly up to 370% of its original value in 60 min while the intensity of (100) plane kept steady at about 200% of its original value after the first 20 min, indicating that the ice inclined to grow into horizontal plates instead of columnar growth. Combining with the transport characteristics of water molecules on the ice surface

收稿日期: 2018-07-18 修回日期: 2018-10-17

通信作者: 梁德青(1970—),男,研究员,liangdq@ms.giec.ac.cn

第一作者: 周雪冰(1986—),男,博士,助理研究员,zhouxb@ms.giec.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(51706230)

引用本文: 周雪冰,刘婵娟,罗金琼,梁德青. 甲烷水合物分解过程的微尺度测量[J]. 化工学报, 2019, 70(3): 1042–1047

Citation: ZHOU Xuebing, LIU Chanjuan, LUO Jinqiong, LIANG Deqing. Microscopic measurements on methane hydrate dissociation[J]. CIESC Journal, 2019, 70(3): 1042–1047

under low temperature, the growth of ice film covered on the inner hydrate cores was suggested to cultivate the “self-preservation” effect.

Key words: methane; hydrate; kinetics; microscale

引言

气体水合物是一种由气体分子和水分子在高压和低温条件下形成的类结晶化合物。在世界范围内以有机碳形式赋存于气体水合物中的能源储量是全世界其他形式的传统化石能源总储量的2倍,是一种储量巨大的清洁能源。其中以气体水合物形式存储的天然气为 $(2.5 \sim 20) \times 10^{15} \text{ m}^3$,超过石油总储量的50倍^[1]。同时,气体水合物具有较高的储气密度。例如,1体积的天然气水合物可以存储170标准体积的天然气^[2]。因此,研究气体水合物的动力学过程对于天然气水合物的开采以及天然气储运具有重要意义。

天然气水合物中的主要气体成分为甲烷(CH_4),其晶体结构为I型,属立方晶系($Pm3n$),如图1所示。每个晶胞的主体结构由水分子通过氢键连接而成,包含2个 5^{12} 小笼和6个 $5^{12}6^2$ 大笼^[3-9]。通常情况下,当温度高于水合物的相平衡温度时,水合物会吸热并分解成水和气体。但是,当温度低于273.2 K时,天然气水合物会在常压下长期保持稳定而不发生分解。这种现象被称为水合物的“自保护”效应^[10-11]。

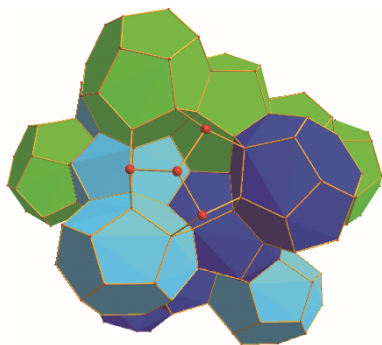


图1 I型气体水合物(sI)晶体结构(着色的笼形结构为51262大笼,未着色结构为512小笼)

Fig.1 Schematic diagram of sI hydrate structure

通过测量水合物的比表面积和分解过程中水合物摩尔分数变化等手段,水合物的“自保护”效应机理得到了大量的研究。Falenty等^[12]认为水合物分解后形成的冰对内层水合物晶体包覆延缓了甲烷气体向气相扩散,从而导致水合物分解速率的降低。但是,Takeya等^[13]研究发现“自保护”效应出现

在220~270 K的温度范围内。当温度低于220 K时,水合物的分解速率会逐渐加快,“自保护”效应逐渐消失。水合物分解形成的冰的微观结构和包覆形式被认为对“自保护”效应的形成具有重要作用。

为了进一步了解天然气水合物“自保护”效应形成的微观机理,本实验采用共聚焦激光拉曼和X射线粉末衍射(PXRD)在253 K,常压条件下对 CH_4 水合物的分解过程分别进行了原位测量。通过拉曼光谱和PXRD衍射谱图对 CH_4 水合物分解过程中 CH_4 气体分布和晶体结构的变化规律进行定量分析。

1 实验材料和方法

1.1 实验设备与材料

实验采用自主设计制造的定容式水合物反应装置。实验装置主体为耐压20 MPa,有效容积250 ml的高压反应釜,用于 CH_4 水合物样品的制备,如图2所示。

激光拉曼光谱仪采用Horiba, LabRAM HR拉曼光谱仪,配备有开放式显微镜和Linkam BSC型冷热台,采用液氮冷却。光谱仪采用波长为532nm的 Ar^+ 激光,光栅刻线数600线/mm。PXRD采用PANalyticalX射线粉晶衍射仪, Cu K_α 射线($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$),配备TCU100型温度控制单元(Anton Paar),用来控制样品温度。

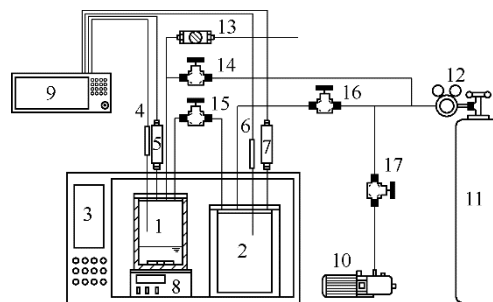


图2 水合物样品合成装置

Fig.2 Schematic diagram of hydrate forming device

1—反应釜;2—缓冲罐;3—恒温空气浴;4,6—热电阻温度计;5,7—压力传感器;8—磁力搅拌器;9—数据采集仪;10—真空泵;11—气瓶;12—减压阀;13—安全阀;14~17—针阀

1.2 实验步骤

本实验采用冰粉制备 CH_4 水合物。首先对研钵进行预冷,把约 5 g 去离子水倒入研钵中并进行研磨,直至研磨成白色粉末状。然后将冰粉迅速转移至预冷的高压反应釜中,并快速密封高压反应釜。当空气浴温度恒定在 253 K 后,将高压反应釜置于空气浴中并连接好高压管路和数据采集线路。对反应釜和缓冲罐抽真空,待温度恒定以后快速向缓冲罐中注入 CH_4 气体。当缓冲罐和反应釜内的温度和压力均达到稳定之后,将缓冲罐中的 CH_4 缓慢注入反应釜中至 4 MPa,随后将空气浴温度上升到 263 K 并保持 48 h。在该条件下冰粉逐渐形成 CH_4 水合物。为了提高生成速率和水合物结构稳定性,反应釜温度提升至 275 K 并继续保持 48 h^[14-16]。在水合物形成过程中,反应釜中气相中的 CH_4 被逐渐消耗,与冰相中的水分子结合,形成 CH_4 水合物,而气相压力随之下降。在经过 96 h 的形成过程后,反应釜中气相压力基本保持稳定,可以认为冰相中大部分的自由水基本转化为 CH_4 水合物。此时,降低空气浴温度至 253 K 并将反应釜内的样品快速转移至液氮中进行研磨。研磨后粉末粒径介于 2 ~ 50 μm 。最后,将研磨后样品粉末转移至冻存管中并放入液氮罐中保存。在进行原位测量时,需要将样品在低温载物台上压紧,尽量保证样品温度场均匀。

在原位拉曼测量之前,首先将低温冷台上的石英坩埚放入液氮中盛装 CH_4 水合物粉末。为了保证原位测量过程中待测样品处于均一的温度场, CH_4 水合物粉末在石英坩埚底部平铺并压紧,其厚度约为 0.2 mm。随后将石英坩埚快速转移到已经预冷至 233 K 的低温冷台中。在该温度条件下, CH_4 水合物分解速率十分缓慢,可以在该时间段内在样品表面寻找合适的测点。当测点确定后,提高冷台温度至 253 K,开始水合物分解原位测量。单次测量的时间约为 2 min,测量光谱范围为 100 ~ 4000 cm^{-1} ,测量时间间隔为 5 min。在原位测量过程中,测点始终保持固定。

原位 PXRD 测量需将液氮中保存的 CH_4 水合物粉末直接平铺并压紧在 PXRD 内置的低温载物台上。低温载物台的初始温度为 233 K,待获取了初始条件下的 X 射线衍射光谱后,将温度快速上升至 253 K,开始水合物分解原位测量。单次测量的时间约为 8 min,测量 2θ 范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$,测量时间间隔为 10 min。

2 实验结果与讨论

2.1 原位激光拉曼测量

CH_4 水合物的激光拉曼光谱如图 3 所示。位于 2904 cm^{-1} 和 2915 cm^{-1} 的拉曼峰分别为 CH_4 在 I 型水合物大笼和小笼结构中的 C—H 伸缩振动峰,与文献[17-20]一致。由于峰强的积分面积可以反映 CH_4 在不同笼形结构中的含量,因此通过 CH_4 在大笼和小笼中的峰强积分面积之比和水合物自由能计算公式可以得出 CH_4 在水合物样品中孔穴占有率^[21-22]。位于 2800 ~ 3900 cm^{-1} 范围内的 2 个宽峰则为水分子中 O—H 伸缩振动峰。

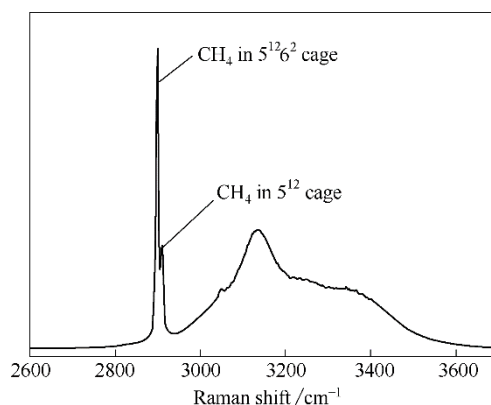
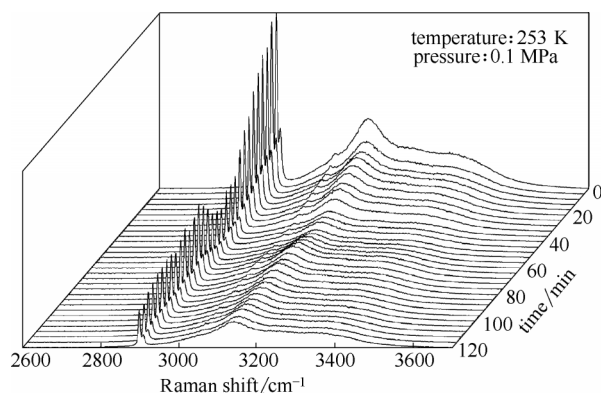
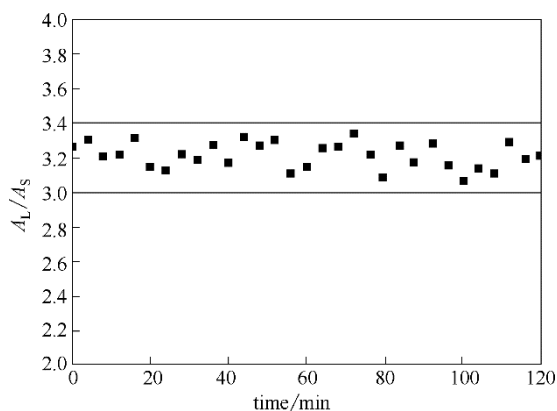


图 3 典型 CH_4 水合物拉曼谱图

Fig.3 Typical Raman spectrum of CH_4 hydrate

图 4 为 CH_4 水合物样品表面在 253 K,常压下的拉曼光谱变化过程。由于暴露于常压环境中,位于表面的 CH_4 水合物在分解后,其中的 CH_4 会直接进入气相而不受扩散阻力的影响,样品表面的 CH_4 也会逐渐降低。从图中可以看出, CH_4 在大笼和小笼中的拉曼峰在分解过程的初始阶段均出现了下降。当分解进行 50 min 后,峰强变化逐渐趋于平稳。此时, CH_4 在样品中的峰强并未消失,表明“自保护”效应在 CH_4 水合物分解 50 min 后开始初步形成。

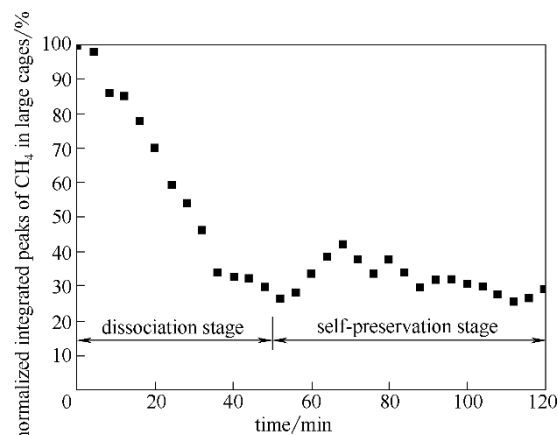
进一步的定量分析发现, CH_4 在 I 型水合物大笼和小笼中的含量之比在分解过程中没有出现明显的改变。如图 5 所示, CH_4 在大笼和小笼中峰强积分之比 A_L/A_S 在分解过程中始终在 3.2 附近。I 型水合物中大笼与小笼的数量之比为 3.0,考虑到实际水合物样品中 CH_4 在小笼中的占有率略低于大笼,所以 CH_4 在水合物大笼和小笼中含量之比介于 3.0 ~ 3.6 之间。这表明在本实验所设定的环境条件下, CH_4 水合物分解过程以晶胞为单位整体分解。这与 CH_4 水合物形成过程中倾向于先形成更加稳定的小笼

图4 CH₄水合物分解过程的原位拉曼光谱图Fig.4 In situ Raman spectra of CH₄ hydrate in dissociation图5 CH₄在大笼和小笼中的峰强积分之比(A_L/A_S)Fig.5 Ratio of integrated intensities of CH₄ in large and small cages (A_L/A_S)

结构的現象存在较大差异^[23]。

由于CH₄在大笼和小笼中的含量之比在分解过程中基本保持恒定,因此本实验采用CH₄在I型水合物大笼中的峰强积分面积来表征CH₄在水合物表面测点处含量的变化。如图6所示,以零时刻CH₄在水合物大笼中的峰强积分面积为100%,CH₄在大笼中峰强积分面积在初始阶段的50 min下降至40%。在略有上升后,逐渐稳定在30%附近。这表明“自保护”效应发生在CH₄水合物表层发生分解之后。同时,用以引发“自保护”效应所需的CH₄水合物分解量较少。而“自保护”效应能够保证处于非稳态环境中的未分解的CH₄水合物在接下来的70 min内保持稳定。

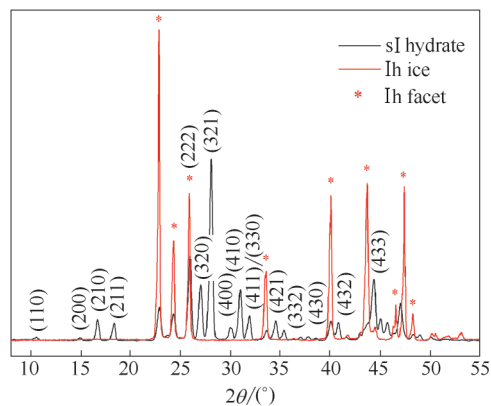
根据上述分析,CH₄水合物在253 K,常压下的分解过程存在2个特点。首先,CH₄在大笼和小笼中峰强积分之比 A_L/A_S 在分解过程中基本保持不变,表明CH₄水合物以晶胞为单位整体分解。其次,“自保护”效应在表层水合物发生部分分解后产生,分解后形成的少量的冰对防止内层水合物分解可能具

图6 CH₄在水合物大笼中的峰强积分百分数Fig.6 Percentage of integrated intensities of CH₄ in large hydrate cages

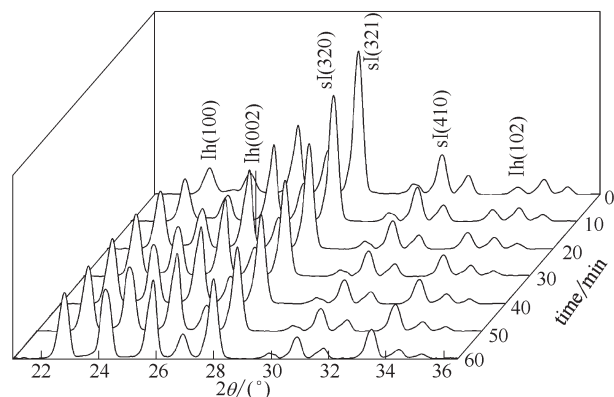
有比较重要的作用。

2.2 原位PXRD测量

原位PXRD测量过程同样是在253 K,常压环境下进行。图7比较了I型CH₄水合物和Ih冰的PXRD谱图。CH₄水合物样品中通常包含了少量的Ih冰,主要来自于样品转移过程中空气中水蒸气的凝结以及水合物分解。值得注意的是,两种晶体结构属于不同晶系,且晶面特征峰不存在明显的重叠。对于判别两种晶体结构及其相对体积的变化具有重要作用。

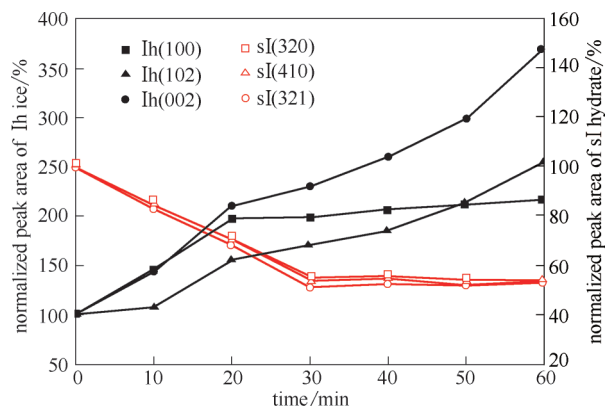
图7 CH₄水合物和Ih冰的PXRD谱图Fig. 7 PXRD patterns of CH₄ hydrates and Ih ice

CH₄水合物分解过程的原位PXRD谱图如图8所示。本实验从I型水合物和Ih冰结构中分别选取了3个晶面特征峰进行分析。可以发现,Ih的(100),(102)和(002)晶面特征峰的峰强随时间逐渐增强,而I型水合物(320),(410)和(321)晶面特征峰的峰强随时间逐渐减弱,结合原位拉曼光谱的研究结果可以确定分解的CH₄水合物位于样品表层。而分

图8 CH_4 水合物分解过程的原位PXRD谱图Fig.8 *In situ* PXRD patterns of CH_4 hydrate in dissociation

解后形成的自由水分子以 I h 冰的形式保留在样品表面。

通过对 I 型水合物和 I h 冰的晶面特征峰峰强进行积分可以发现 CH_4 水合物 3 个晶面的峰面积基本按照相同的曲线变化,表明水合物晶胞的各个晶面在分解过程中是同步消失的,如图 9 所示。结合原位拉曼图谱中 CH_4 在大笼和小笼中的含量之比始终保持不变可以确定水合物分解过程中晶体结构是以晶胞为单位整体分解的。另外, CH_4 水合物 3 个晶面的峰面积在前 30 min 内线性下降到初始峰面积的 50% 左右,随后 30 min 峰面积基本保持不变。可以看出,当水合物样品在分解一半时,“自保护”效应开始出现。而在原位拉曼实验中,水合物中 CH_4 含量降低到初始含量的 30% 开始保持稳定。这主要是由于激光拉曼峰面积反映测量样品表面某一点的 CH_4 含量,而 PXRD 峰面积包含样品内部的晶体结构含量。因此,两种测量方式和表征方法上存在的差异使得测量结果中 CH_4 水合物的分解速率和分解总量上存在一定的差异。

图9 CH_4 水合物(s I)和 I h 的晶面特征峰面积百分数Fig.9 Percentage of characteristic peaks of crystal plane for CH_4 hydrate and I h ice

从图 9 还可以发现, I h 冰相中(100), (102)和(002)晶面的峰面积随着水合物的分解逐渐增长,但各晶面的增长趋势各不相同。在前 20 min, (100)和(002)晶面面积呈线性增长并达到各自初始峰面积的 200%, 增长速率高于(102)晶面。随后, (100)晶面不再上升并保持恒定,而(002)和(102)晶面的峰面积继续上升,在分解进行 60 min 时,分别达到各自初始峰面积的 370% 和 260%。Takeya 等^[24]指出当(002)与(100)晶面峰面积之比高于 0.5 时, I h 冰相会从柱状生长转向为片状生长。I h 冰相的片状生长有助于在未分解的水合物表面形成一层致密的冰膜,阻碍 CH_4 分子向气相中扩散。本实验中(002)与(100)晶面峰面积之比在 20 min 前恒定在 1.0 左右,当“自保护”效应开始后持续增长。I h 冰相的片状生长有助于在未分解的水合物表面形成一层致密的冰膜,阻碍 CH_4 分子向气相中扩散。同时,实验研究表明当 I h 冰相温度介于 200 ~ 273 K 之间时,其表面会形成一层极薄的自由水分子^[25-26]。因此,可以推断这层自由水分子会逐步改变水合物样品表面的形貌,逐步完成对内层水合物的包裹,进而实现“自保护”效应。

3 结 论

本实验采用激光拉曼和 PXRD 在 253 K, 常压条件下对 CH_4 水合物的分解过程进行了原位测量。研究发现 CH_4 水合物在初期的 30 ~ 50 min 持续分解,随后分解速率显著降低,进入“自保护”效应阶段。分解过程中, CH_4 在水合物大笼和小笼中的含量之比基本保持在 3.2, 与 I 型水合物晶胞中大小笼数量之比 3.0 基本一致。同时,水合物各晶面特征峰峰面积也始终按照相同的曲线下降,表明 I 型水合物以晶胞为单位整体分解。通过 I h 冰相(002)和(100)晶面特征峰面积的增长过程发现 I h 冰片状生长倾向出现在“自保护”效应之前,因此,结合低温环境下冰表面水分子的运移特性,可以推断 I h 冰对内层水合物的膜状包覆对抑制 CH_4 分子的扩散,保持内层 CH_4 水合物的稳定具有十分重要的作用。

参考文献

- [1] Sun C, Li W, Yang X, et al. Progress in research of gas hydrate[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(1): 151-162.
- [2] Englezos P, Lee J D. Gas hydrates: a cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005, 22(5): 671-681.

- [3] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 2nd ed. New York: Marcel Decker, 2008: 532–535.
- [4] 周雪冰, 陈玉凤, 易莉芝, 等. CH₄-CO₂混合气体水合物生成过程[J]. 石油化工, 2013, **42**(5): 479–481.
Zhou X B, Chen Y F, Yi L Z, et al. Formation of hydrates of CH₄-CO₂ mixtures[J]. Petrochemical Technology, 2013, **42**(5): 479–481.
- [5] 周雪冰, 龙臻, 何勇, 等. CH₄-CO₂混合气体水合物在NaCl溶液生成过程[J]. 工程热物理学报, 2016, **37**(9): 1829–1833.
Zhou X B, Long Z, He Y, et al. Crystallization of the CH₄-CO₂ mixed gas hydrates in NaCl solutions[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016, **37**(9): 1829–1833.
- [6] Lee S, Park S, Lee Y, et al. Thermodynamic and ¹³C NMR spectroscopic verification of methane-carbon dioxide replacement in natural gas hydrates[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **225**: 636–640.
- [7] Liang S, Kusalik P G. Communication: structural interconversions between principal clathrate hydrate structures[J]. Journal of Chemical Physics, 2015, **143**(011102): 1–5.
- [8] Hansen T C, Falenty A, Kuhs W F. Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit[J]. Journal of Chemical Physics, 2016, **144**(5): 1–11.
- [9] Walsh M R, Koh C A, Sloan E D, et al. Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth[J]. Science, 2009, **326**(5956): 1095–1098.
- [10] Mimachi N, Takeya S, Yoneyama A, et al. Natural gas storage and transportation within gas hydrate of smaller particle: size dependence of self-preservation phenomenon of natural gas hydrate[J]. Chemical Engineering Science, 2014, **118**: 208–213.
- [11] Mimachi N, Takahashi M, Takeya S, et al. Effect of long-term storage and thermal history on the gas content of natural gas hydrate pellets under ambient pressure[J]. Energy & Fuels, 2015, **29**: 4827–4834.
- [12] Falenty A, Kuhs W F, Glockzin M, et al. "Self-preservation" of CH₄ hydrates for gas transport technology: pressure-temperature dependence and ice microstructures[J]. Energy & Fuels, 2014, **28**: 6275–6283.
- [13] Takeya S, Ripmeester J A. Dissociation behavior of clathrate hydrates to ice and dependence on guest molecules[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2008, **120**: 1296–1299.
- [14] Komai T, Kang S, Yoon J, et al. *In situ* Raman spectroscopy investigation of the dissociation of methane hydrate at temperatures just below the ice point[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, **108**: 8062–8068.
- [15] Zhou X, Long Z, Liang S, et al. *In situ* Raman analysis on the dissociation behavior of mixed CH₄-CO₂ hydrates[J]. Energy & Fuels, 2016, **30**: 1279–1286.
- [16] Takeya S, Muromachi S, Yamamoto Y, et al. Preservation of CO₂ hydrate under different atmospheric conditions[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, **413**: 137–141.
- [17] Zhou X, Lin F, Liang D. Multiscale analysis on CH₄-CO₂ swapping phenomenon occurred in hydrates[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, **120**: 25668–25677.
- [18] Lee Y, Kim Y, Seo Y. Enhanced CH₄ recovery induced *via* structural transformation in the CH₄/CO₂ replacement that occurs in sH hydrates[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**: 8899–8906.
- [19] 曹潇潇, 苏艳, 赵纪军, 等. 烷烃客体分子(C_nH_m, n≤6, m≤14)在5¹²6²和5¹²6⁴水笼中的稳定性与拉曼光谱的密度泛函理论计算[J]. 物理化学学报, 2014, **30**(8): 1437–1446.
Cao X X, Su Y, Zhao J J, et al. Stability and Raman spectroscopy of alkane guest molecules (C_nH_m, n≤6, m≤14) in 5¹²6² and 5¹²6⁴ water cavities by density functional theory calculations[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, **30**(8): 1437–1446.
- [20] Liu C, Lu H, Ye Y, et al. Raman spectroscopic observation on the structural characteristics and dissociation behavior of methane hydrate synthesized in silica sands with various sizes[J]. Energy & Fuels, 2008, **22**: 3986–3988.
- [21] Qin J, Kuhs W F. Quantitative analysis of gas hydrates using Raman spectroscopy[J]. AIChE J., 2013, **59**(6): 2155–2167.
- [22] Lu H, Moudrakovski I, Riedel M, et al. Occurrence and structural characterization of gas hydrates associated with a cold vent field, offshore Vancouver Island[J]. Journal of Geophysical Research-Solid Earth, 2005, **110**(B10204): 1–9.
- [23] Schicks J, Luzi-Helbing M. Cage occupancy and structural changes during hydrate formation from initial stages to resulting hydrate phase[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013, **115**: 528–536.
- [24] Takeya S, Ripmeester J A. Anomalous preservation of CH₄ hydrate and its dependence on the morphology of hexagonal ice[J]. Chemphyschem, 2010, **11**: 70–73.
- [25] Smit W J, Bakker H. The surface of ice is like supercooled liquid water[J]. Angewandte Chemie – International Edition, 2017, **56**(49): 15540–15544.
- [26] Weber B, Nagata Y, Ketzetzi S, et al. Molecular insight into the slipperiness of ice[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2018, **9**(11): 2838–2842.