用原子力显微镜研究温度和接触界面对THF水合物形貌的影响

彭力¹, 宁伏龙^{1,2*}, 李维¹, 曹品强¹, 刘志超¹, 王冬冬¹, 张准¹, 孙嘉鑫¹, 张凌¹, 蒋国盛¹, 欧文佳¹, 刘天乐¹, 程万¹

1. 中国地质大学(武汉)工程学院学, 武汉 430074;

2. 海洋矿产资源评价与探测技术功能实验室, 青岛 266237

*联系人, E-mail: nflzx@cug.edu.cn

收稿日期: 2018-05-08; 接受日期: 2018-07-12; 网络出版日期: 2018-11-07

国家自然科学基金(编号: 41672367, 51274177)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2017YFC0307600)、青岛海洋科学与技术国家实验室开放基金(编号: QNLM2016ORP0203)、中国地质调查局项目(DD20160216)和国家特支计划青年拔尖人才项目资助

摘要 天然气水合物的表面形貌和性质一直是水合物研究领域的基础科学问题, 它不仅制约人工环境下油气管线内水合物颗粒间聚集以及颗粒与管壁接触并阻塞管道的程度, 而且还影响自然环境下水合物与沉积物骨架颗粒间接触关系以及相应的内聚力和摩擦角. 本文首次运用原子力显微镜(AFM)对不同温度和不同界面合成的四氢呋喃(THF)水合物进行了表征, 分析了温度和接触界面对其表面特征的影响. 结果表明: 在气-液界面自由生长的多晶THF水合物, 生长温度越低, 晶粒尺寸越小并更容易出现不定形水合物. 晶粒界面的横截面呈“V”字形, 其宽度和深度随生长温度降低而减小. 在固-液界面受限生长的多晶THF水合物, 其表面形貌和粗糙度除了受生长温度影响外还与接触的固体介质有关. 当生长温度较高时晶粒尺寸较大, 晶粒界面清晰可见; 但生长温度较低时接触介质表面性质会影响二者分离后水合物表面形貌, 如会出现微孔洞等结构且粗糙度变大, 观察不到晶粒界面. 这一发现对解释水合物沉积物残余强度特征与机制具有重要启示意义.

关键词 四氢呋喃水合物, 表面形貌, 原子力显微镜, 粗糙度

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

1 引言

天然气水合物是继页岩气、煤层气、致密气之后最具潜力的非常规、清洁的接替能源之一^[1-3], 它主要是甲烷等小分子烃类气体和水在高压低温条件下形成

的结晶似冰状“笼形化合物”^[4]. 我国南海神狐海域赋存着储量巨大的天然气水合物资源, 但主要分布在细粒沉积物中, 其水合物地层矿物粒径约8–63 μm ^[5], 且泥质含量较高^[6,7]. 沉积物的力学性质(如内聚力和摩擦角)以及水合物分解过程中沉积物固相与流体的动

引用格式: 彭力, 宁伏龙, 李维, 等. 用原子力显微镜研究温度和接触界面对THF水合物形貌的影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 034612
Peng L, Ning F L, Li W, et al. Investigation on the effect of growth temperature and contact interface on surface characteristics of THF clathrate hydrates by atomic force microscopy (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 034612, doi: 10.1360/SSPMA2018-00182

力学行为(如初期应力挤压导致的泥砂产出), 与沉积物中泥砂颗粒和水合物接触情况密切相关. 此外, 水合物分解产生的气体进入井筒后在合适的温度和压力的条件下有可能重新形成水合物, 并在套管、井口装置或油气管线内壁附着进而阻塞循环通道. 无论是与沉积物矿物的接触还是在管线内聚集并附着在内壁, 其作用力都与其表面形貌和性质密切相关.

通常运用光学显微镜^[8]、X射线电子计算机断层扫描^[9,10]、扫描电子显微镜^[11,12]等技术手段观察人工合成和自然界获取的水合物表面形貌以及水合物与流体界面或与沉积物固体界面接触形态. 然而这些手段虽能了解相关平面形态, 却很难得到微纳米尺度下水合物表面及相关界面结构(如三维结构)和性质. 原子力显微镜(Atomic Force Microscopy, AFM)能获取微米、纳米甚至原子尺度下材料表面形貌、结构和性质, 因此在材料表征方面具有优越的性能和超高的精度^[13,14], 已被广泛运用于物理化学、材料、生物等领域. 然而将AFM运用于水合物领域却遇到了极大的挑战, 困难在于水合物样品稳定需要苛刻的温压条件, 而AFM很难在压力环境下工作. 此外, AFM工作时探针会被检测激光加热, 针尖温度高于样品温度, 这样会导致测试处水合物分解, 而如果将水合物样品温度大幅降低以保持其稳定, 却又会因低温导致空气中的水分在样品表面结霜结冰, 测试到的是冰而非水合物本身. 当前, 将AFM用于水合物表征还属于急需突破的难题.

据此, 本文利用研制的AFM水合物测试装置首次对不同温度下、不同界面生长的四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)水合物进行了观测, 分析了这两个因素对水合物表面形貌和性质(粗糙度)的影响. 尽管THF水合物与气体水合物有差异, 但其在低温常压下能保持稳定, 便于AFM测试. 本文工作将为后续AFM表征气体水合物奠定坚实的基础, 对揭示油气管道水合物聚集阻塞机理、研制和评价新型水合物防聚剂、厘清水合物沉积物力学响应机制以及水合物技术利用都具有重要的意义和应用价值.

2 实验与方法

图1为研制的AFM水合物测试装置. 核心部件为Bruker Dimension Edge原子力显微镜和与Instec联合研发的冷热台. AFM和冷热台都安放在定制的手套箱

图1 (网络版彩图)实验仪器示意图

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of experimental apparatus.

内, THF水合物样品在冷热台上合成并进行原位测试. 为防止测试时THF水合物表面冰霜的生长, 手套箱内气体用纯度99.9%的干燥氮气循环替换, 相对干燥的气体再经过分子筛进一步干燥, 整个测试过程中箱内气体的露点始终低于 -40°C , 而试验温度高于露点. 冷热台的温度波动小于 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 由于样品基底和样品的厚度都很薄, 认为样品与冷热台的温度一致.

采用AFM轻敲模式进行测试. 该模式下AFM探针的微悬臂在压电陶瓷驱动下受迫振动, 当针尖靠近样品表面时, 两者间微弱的吸引力会使探针的共振频率降低, 驱动频率和共振频率的差距增大, 探针的振幅减少. 振幅的变化通过激光被检测出来, 据此可推出样品表面的起伏变化, 通过激光信号的电压值可绘制振幅图. 当探针扫过样品表面隆起的部位时, 吸引力变大, 使得振幅变小; 而扫过表面凹陷处时, 振幅增大. 反馈回路根据针尖振动情况的变化而改变加载在Z方向的压电扫描器上的电压, 从而使振幅保持恒定. 用Z方向的变化表征样品表面起伏的图像称为高度图.

试验选用探针的弹性常数为 26 N/m , 振动频率为 327 kHz , 扫描范围为 $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$, 扫描频率为 1.0 Hz , 数据经NanoScope Analysis软件成像处理. 为了减弱检测激光对探针加热效应, 测试时AFM扫描器上安装了滤光片, 使得检测激光的强度降低至原来的30%左右. 由于探针会损坏样品表面, 每个区域很难多次扫描, 因此每个样品随机选择了3个区域进行测试.

此外, 人工或自然环境中水合物常与气体、水等流体以及沉积矿物或管道内壁等固体相接触, 这两种界面处水合物的形态很可能存在差异. 为了研究这两种情况下的水合物形貌, 设计了3种样品合成方案: 方案A模拟不同温度条件下THF水合物在气-液界面自由生长情况. 以云母为基底, 在温度为 5°C 时滴上体积约

20 μL 的 THF 溶液 (19wt% THF + 81wt% 去离子水), 在 5 min 之内温度从 5°C 分别降低至 -5°C, -10°C 和 -15°C, 保持温度稳定 2 min 内样品凝固, 再升高温度至 0.5°C 并保持温度稳定 3–4 min, 再次降温至 -20°C 进行测试, 样品温度历程如图 2 曲线 a, b 和 c 所示. 方案 B 模拟不同温度条件下 THF 水合物在固-液界面受限生长的情况. 以平整的铁片做基底, 在液滴表面盖上抛光的单晶硅片, 液滴在宽约 0.2 mm 的缝隙间生长, 5 min 之内温度从 5°C 分别降低至 -5°C, -10°C, -15°C, -20°C, -25°C 和 -30°C, 类似地升温至 0.5°C 后揭开硅片, 最后再降低温度至 -20°C 进行测试, 样品的温度历程如图 2 曲线 a–f 所示. 方案 C: 考虑人工环境中油气管道内壁以铁质为主, 而自然界中水合物地层的沉积矿物以石英为主, 因此分别用铁片和石英模拟管道内壁和沉积物矿物, 将 THF 溶液滴在铁片基底上再在分别盖上铁片和石英, THF 水合物在 -10°C 条件下这两种材料与溶液界面生长, 升温后揭开盖片, 样品的温度历程如图 2 曲线 b 所示. 3 种方案的 THF 溶液温度由 5°C 降低至生长温度后, 2 min 以内样品开始结晶, 晶体生长十分迅速, 约在 1 s 内样品全部凝固并由透明变成白色. 如下图 2 中曲线 a 和 b 的温度-时间关系, 尽管生长温度为 -5°C 和 -10°C, 且明显低于 THF 水合物相平衡温度 4.4°C, 但样品很难在两分钟内结晶, 试验时需施加轻微的人工扰动. 为了确保各种方法制备样品为 THF 水合物样品而非冰, 测试前样品温度会升高至 0.5°C, 此时样品温度高于冰的熔点而低于 THF 水合物相平衡温度 4.4°C, 未观察到样品表面的融化后再进行降温和测试. 同时对样品进行了激光拉曼光谱测试.

实验所用 THF 试剂由国药集团化学试剂有限公司提供, 纯度 $\geq 99.0\%$; 去离子水电阻率为 18.25 $\text{M}\Omega\text{ cm}$; 所用单晶硅片经抛光处理, 铁片\硅片和石英使用前用去离子水超声波清洗, 烘干后使用.

3 结果与讨论

3.1 气-液界面生长的 THF 水合物的形貌

图 3(a), (c) 和 (e) 分别对应着生长温度为 -5°C, -10°C 和 -15°C 条件下采用方案 A 制备的 THF 水合物样品的 AFM 振幅图. 如前所述, 图中电压值越高的部位表示探针扫描时微悬臂振幅越大, THF 水合物表面高度越小; 相反电压值越低, 样品表面高度值越大. 图 3(b),

图 2 (网络版彩图) 样品的温度-时间关系图, 图中曲线 a–f 分别对应着生长温度为 -5°C, -10°C, -15°C, -20°C, -25°C 和 -30°C. 测试前将样品温度升高至 0.5°C 保持 3–4 min, 对未出现融化的样品再降温至 -20°C 进行测试. 对于曲线 a 和 b 的生长条件, 需要施加人工扰动才能确保 2 min 内形成固态样品

Figure 2 (Color online) The diagram of temperature and time relationship of samples. The curves a–f respectively correspond to the growth temperature of -5°C, -10°C, -15°C, -20°C, -25°C and -30°C. The temperature was up to 0.5°C and maintained 3–4 min before testing the sample. If no melting phenomenon was found and then cooled to -20°C. For the growth conditions of curves a and b, an artificial disturbance was required to ensure the formation of solid samples in 2 min.

(d) 和 (f) 为高度图, 分别与振幅图 3(a), (c) 和 (e) 对应. 可见 THF 水合物在气-液界面自由生长时, 样品是由多个微小单晶组成的多晶水合物, 这些微小单晶被称为晶粒, 而晶粒间的分界面常称为晶粒界面. 从图 3(c) 可以看出晶粒呈五边形或六边形, 晶粒界面清晰可见, 晶粒表面和晶粒界面处随机分布微小隆起. 温度越低微隆起尺寸越小数量越多. 由于测试时手套箱内气体的露点低于样品的温度, 样品表面这些微隆起是气氛中水凝结成的冰霜可能性并不大; 但可能是水合物形成前溶液表层 THF 挥发过量水形成的冰, 由于相同温度下 THF 水合物生长的驱动大于冰, 水合物优先形成, 剩余水在已结晶水合物表面形成了冰. 低温下水流动变得困难, 加之在已形成水合物诱导下快速成核并结晶, 剩余水在铺展前就已经凝固, 所以在水合物表面形成了这些微小的隆起. 在较高温度下, 水合物成核和生长速度比较慢, 导致剩余水会在内部随水合物的生长而汇聚成较大液滴, 并且较高的温度下小体积的冰更容易汽化, 因而隆起体积大而数量少. 相反, 较低温度下, 水合物同时成核数量多, 生长速率快, 导致剩余水也就体积小数量多, 加之低温下剩余冰汽化少, 因此出现隆起数量多且尺寸小.

图 3 (网络版彩图)不同温度下在气-液界面生长的THF水合物的AFM振幅图和高度图. 振幅图(a), (c)和(e)分别与高度图(b), (d)和(f)对应, 它们的生长温度分别为 -5°C , -10°C 和 -15°C

Figure 3 (Color online) The AFM amplitude maps and height maps of THF hydrates grown at the gas-liquid interface at different temperatures. The amplitude map (a), (c) and (e) are corresponding to the height map (b), (d) and (f) respectively. And their growth temperatures are -5°C , -10°C and -15°C , respectively.

图4为THF、THF水合物、冰、样品1的表面隆起以及样品2的晶粒平整处的拉曼光谱图. 样品1和样品2是按照方案A制备的THF水合物样品, 测试温度 -20°C . 从图4可以看出, 样品表面隆起和晶粒的拉曼光谱与THF水合物的拉曼光谱相似, 拉曼峰的数量和峰位基本一致; 但与THF和冰的光谱存在明显差异. 拉曼光谱在 918 , 2875 , 2993 cm^{-1} 峰位处相对峰高从大到小顺序依次为: THF、THF水合物、晶粒和隆起. 这表明样品主要成分是THF水合物含有少量的冰, 样品表面隆起处冰的含量较晶粒中的高. 但拉曼激光光斑大于隆起尺寸, 样品1的拉曼光谱信号还夹杂晶粒的光谱信号. 因此隆起处冰的含量很可能大于拉曼光谱测试的结果.

生长温度从 -5°C 降低至 -15°C , 扫描范围 $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ 内THF水合物晶粒数目依次增多如图3(a), (c)和(e)所示, 晶粒尺寸也依次减小. 生长温度逐步降低, 光学显微镜下观察到气体水合物晶粒形状从多边形向三角形和树枝状转变且晶体尺寸越小^[15-17], 而本文实验在更高的过冷度下合成的THF水合物晶粒尺寸比甲烷、乙烷和丙烷水合物小一个数量级^[18], 导致这种差异的原因, 除了过冷度较高外, THF分子与水分子互溶, THF水合物生长时客体分子在水中扩散阻力小;

图 4 (网络版彩图)THF, THF水合物, 冰以及样品1, 2的拉曼光谱图. 样品1和2由THF溶液(19wt%THF+81wt%去离子水)在云母表面生长而成, 生长温度为 -10°C . 试验分别测试了样品1的表面隆起和样品2的晶粒的拉曼光谱, 光谱纵坐标用光子计数(cnt)表示拉曼强度

Figure 4 (Color online) The Raman spectra of THF, THF clathrate hydrate, ice, and sample 1 and sample 2. These samples were grown from THF solution (19wt% THF + 81wt% deionized water) on the mica surface at the temperature of -10°C . The bulges on the surface of sample 1 and the crystalline grain of sample 2 were tested. The ordinate (Raman intensity) was described by photon counting.

而烃类气体水合物优先在气液界面形成^[19], 界面上的水合物阻碍了气体分子的扩散^[20], 导致晶体生长比较缓慢晶粒尺寸较大. 图3(f)可以看出水合物晶粒间隙

出现不定形的THF水合物. 水合物的生长温度越低, 过冷度越大, 生长速率和成核速率也越高. 在气-液界面生长的THF水合物, 其成核和生长速率两个因素一起决定了水合物形貌. 低过冷度下晶体的生长速率占主导因素, 晶粒尺寸大小与过冷度负相关; 高过冷度下成核速率和生长速率同时起作用^[18], 由于晶粒生长速率较高, 先成核的晶核率先生长, 而后成核的晶核受已生长晶粒的空间限制只能在晶粒间隙中生长, 因此可能会出现大晶粒间隙夹杂着晶粒更细小的不定形水合物的现象.

图5(a), (b)和(c)曲线分别为图3(b), (d)和(f)中水合物晶粒界面的切线(即横截面)1, 2和3的高度分布情况, 可以看出THF水合物晶粒分界处向样品内部凹陷呈V字形. V字形两侧斜率突变点间的水平距离定义为晶粒界面宽度, 两个突变点与V型顶点的垂直距离的平均值定义为晶体界面深度. 生长温度从 -5°C 降低至 -10°C 和 -15°C 时, THF水合物晶粒界面宽度和深度分别从 $1.757\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $1.565\text{ }\mu\text{m}$, $1.053\text{ }\mu\text{m}$ 和从 $0.358\text{ }\mu\text{m}$ 减小到 $0.141\text{ }\mu\text{m}$, $0.112\text{ }\mu\text{m}$. 可见THF水合物晶粒界面宽度和深度与生长温度密切相关, 过冷度越大, 晶粒尺寸越小. 表层外凸的两个相互接触晶粒, 在其分界处晶粒轮廓呈V字形, 宽度和深度随之也越小.

3.2 固-液界面生长的THF水合物的形貌

图6是采用方案B制备的THF水合物样品高度图. 二维高度图6(a), (c), (e), (g), (h)和(i)分别与三维高度图6(b), (d), (f), (j), (k)和(l)相对应, THF水合物在抛光硅片与溶液的界面处受限生长, 测试前揭开水合物样品上面的硅片, 测试的THF水合物表面实为两者的接触

界面. 结果显示, THF水合物表面凹凸不平并分布着微小隆起结构, 温度为 -5°C 时, 图6(a)隆起结构相互连接呈脉状; 当生长温度为 -10°C 时, 如图6(c)隆起结构明显减少呈粒状随机分散在晶粒表面和晶粒界面处; 当生长温度进一步降低时, 这种隆起结构数量更少且尺寸更小, 如图6(h)和(i)所示. THF水合物与硅片接触界面会存在一层很薄的过渡层(既非水合物也非冰), 类似的过渡层也在气体水合物与砂颗粒之间存在^[21]. 当样品与硅片分离时过渡层会聚集成液桥, 当这些液桥被拉裂后, 剩余在THF样品表面的液体会迅速形成微小的隆起结构. 温度越低硅片和THF水合物间的过渡层越薄, 当两者分离后留在THF水合物表面的残留物越少, 形成的隆起也随之越少.

图6(c), (e)和(g)中THF多晶水合物表面晶粒界面清晰可见, 而图6(a)未观察到晶粒界面, 极有可能是晶粒尺寸大于AFM的扫描范围. 当生长温度为 -25°C 和 -30°C 时, 与气-液界面生长规律类似, 随着生长温度降低, 图6(c), (e)和(g)中THF晶粒数量也逐渐增加, 而晶粒尺寸逐步减小. 图6(h)和(i)的THF水合物表面分布大量微小孔洞, 随温度降低孔洞数量增多. 一种可能的原因是: 当生长温度较高时水合物生长较慢, 液体样品内部的溶解气被挤出, 气体通道被未凝固的溶液填充, 因此很难形成微孔洞; 当生长温度较低时水合物生长速率较快, 晶体生长和气体挤出同时进行, 气体通道被保留下来, 形成水合物表面的微孔洞. 另一种可能原因是: 较高温度下THF水合物与硅片界面的过渡层较厚, 两者的结合强度较低; 相反较低温度下, 过渡层较薄, 两者的结合强度较高, 当THF水合物和硅片分开时硅片上可能会带走部分水合物晶粒, 使得样品表面

图5 THF水合物晶粒界面的高度变化曲线. (a), (b)和(c)分别为图3(b), (d)和(f)中切线的高度随长度的变化曲线

Figure 5 The height curves of the THF hydrate crystalline boundary. The curves (a), (b) and (c) denote the height change of the lines on hydrate crystal boundary in the Figure 3(b), (d) and (f), respectively.

图6 (网络版彩图)不同温度下在固-液界面生长的THF水合物的二维和三维高度图。二维图(a), (c), (e), (g), (h)和(i)分别与三维图(b), (d), (f), (j), (k)和(l)对应, 它们的生长温度分别为 -5°C , -10°C , -15°C , -20°C , -25°C 和 -30°C

Figure 6 (Color online) The two and three-dimensional height maps of THF hydrates grown at the solid-liquid interface at different temperatures. The two-dimensional height maps (a), (c), (e), (g), (h) and (i) are corresponding to the three-dimensional maps (b), (d), (f), (j), (k) and (l), respectively. And their growth temperatures are -5°C , -10°C , -15°C , -20°C , -25°C and -30°C , respectively.

会留下孔洞。

表1是根据图6扫描范围 $50\text{ }\mu\text{m}\times 50\text{ }\mu\text{m}$ 的高度数据计算出的表面粗糙度, 其中 R_a 值表示轮廓算术平均偏差, 它是在测量范围内轮廓上各点偏距绝对值的算术平均值; R_z 值表示轮廓的最大高度差。从图7可以看出, THF表面粗糙度 R_a 值和 R_z 值随温度变化的趋势一致, 生长温度 -15°C 时THF表面粗糙度最小 $R_a=0.113\text{ }\mu\text{m}$, $R_z=0.909\text{ }\mu\text{m}$; 生长温度 -30°C 时粗糙度最大 R_a

$=0.425\text{ }\mu\text{m}$, $R_z=5.20\text{ }\mu\text{m}$ 。结合图6和表1可以发现THF水合物表面粗糙度与其生长温度、表面的微隆起、晶粒界面、微孔洞有关。当生长温度较高时, 影响水合物表面粗糙度主要因素为微隆起的尺寸和数量以及晶粒尺寸, 如图6(b)和(d)中晶粒尺寸大, 微隆起数量多尺寸大, 粗糙度较大; 当生长温度较低时, 影响表面粗糙度的主要因素为微孔洞, 如图6(k)和(l), 水合物表面存在大量的微孔洞, 其表面粗糙度也随之较大。

表 1 不同生长温度下THF水合物表面粗糙度

Table 1 The surface roughness of THF hydrates at different growth temperatures

粗糙度 (μm)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)					
	-5	-10	-15	-20	-25	-30
Ra	0.183	0.396	0.113	0.147	0.280	0.425
Rz	2.17	3.18	0.909	2.67	4.39	5.2

图7是方案C制备的THF水合物AFM高度图, 在温度 -10°C 条件下水合物在THF溶液与铁片或石英的界面受限生长, 测试的样品表面实为THF水合物与两者的接触界面, 对比图6(c), 7(a)和(c) 3幅图片, 发现在相同的温度下生长, 与不同固体介质表面接触生长剥离后的THF水合物形态各异.

对比图7(a)和6(h), 发现生长温度(前者 -25°C , 后者 -10°C)和固体接触介质(前者硅片, 后者铁片)都不相同的情况下, 两者的表面形态却相似, 说明这两种水合物样品生长速率和成核速率相近. 但两种样品的过冷度相差 15°C , 可见相比光滑的硅表面, 粗糙、导热性良好的铁片表面更有利于水合物成核和生长. 图

7(c)所示THF水合物在石英表面生长, 其表面高低起伏不平呈沟壑状. 可能是由于石英与THF水合物分开时带走了部分晶粒, 形成了这些沟壑结构. 图6(d), 7(b)和(d)不同水合物三维形貌存在明显差异, 表明在相同的生长温度下接触的固体介质表面性质会影响样品表面形貌, 进而影响了它的表面粗糙度. 表2分别对应着图6(c), 7(a)和(c)扫描范围 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 的表面粗糙度. 硅片、石英和铁片表面生长的THF水合物的表面粗糙度 Ra 值分别为0.396, 0.420和0.498 μm ; Rz 值分别为3.18, 3.77和6.23 μm .

4 结论

在温度 -5°C , -10°C , -15°C , -20°C , -25°C 和 -30°C 条件下, 分别在气-液界面和固-液界面合成了THF水合物并利用AFM对其表面形貌进行了测试, 分析了温度和生长界面对THF水合物粗糙度的影响, 研究结果如下所述.

(1) THF水合物表面形貌与其生长温度密切相关. 在气-液界面自由生长的THF水合物, 生长温度越低其生长的速率和成核速率越快, 晶粒尺寸越小并更容易出现不定形水合物. THF水合物晶粒间的横截面呈V字形, 其宽度和深度随生长温度降低而减小.

(2) 在固-液界面受限生长的THF水合物, 其表面形貌和表面粗糙度与生长温度、表面隆起结构、接触固体介质表面性质、孔洞以及晶粒尺寸有关. 当生长

图 7 (网络版彩图)在不同固-液界面生长的THF水合物二维和三维高度图. 二维图(a)和三维图(b)的水合物样品在铁-液界面长成; 二维图(c)和三维图(d)的水合物样品在石英-液界面长成

Figure 7 (Color online) The two and three-dimensional height maps of the THF hydrate grown at different solid-liquid interfaces. The hydrate sample of two-dimensional map (a) and three-dimensional map (b) was grown at iron-liquid interface. The hydrate sample of two-dimensional map (c) and three-dimensional map (d) was grown at quartz-liquid interface.

表 2 硅、石英和铁表面生长的THF水合物表面粗糙度

Table 2 The surface roughness of THF hydrates grown on the surface of silicon, quartz and iron

粗糙度 (μm)	介质		
	硅	石英	铁
Ra	0.369	0.420	0.498
Rz	3.18	3.77	6.23

温度较高时, 影响水合物表面粗糙度主要因素为微隆起的尺寸和数量以及晶粒尺寸; 当生长温度较低时, 影响表面粗糙度的主要因素为微孔洞数量与晶粒尺寸.

这些认识对深入揭示水合物沉积物力学行为规律及其机理比如水合物沉积物残余强度特征与机制具有重要意义.

致谢 感谢青岛海洋地质研究所刘昌岭研究员、孙建业和李承峰对本文实验测试提供的帮助.

参考文献

- 1 Kvenvolden K A. Potential effects of gas hydrate on human welfare. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 3420–3426
- 2 Boswell R, Collett T S. Current perspectives on gas hydrate resources. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 1206–1215
- 3 Trung N N. The gas hydrate potential in the south china sea. *J Pet Sci Eng*, 2012, 88-89: 41–47
- 4 Hester K C, Brewer P G. Clathrate hydrates in nature. *Annu Rev Mar Sci*, 2009, 1: 303–327
- 5 Fu S Y, Lu J A. The characteristics and origin of gas hydrate in Shenhu Area, South China Sea (in Chinese). *Mar Geol Front*, 2010, 26: 6–10 [付少英, 陆敬安. 神狐海域天然气水合物的特征及其气源. *海洋地质前沿*, 2010, 26: 6–10]
- 6 Zhang H, Lu H L, Liang J Q, et al. The methane hydrate accumulation controlled compellingly by sediment grain at Shenhu, northern South China Sea (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 388–397 [张辉, 卢海龙, 梁金强, 等. 南海北部神狐海域沉积物颗粒对天然气水合物聚集的主要影响. *科学通报*, 2016, 61: 388–397]
- 7 Zhang W, Liang J Q, Lu J A, et al. Accumulation features and mechanisms of high saturation natural gas hydrate in Shenhu Area, northern South china Sea (in Chinese). *Petrol Explor Dev*, 2017, 44: 670–680 [张伟, 梁金强, 陆敬安, 等. 中国南海北部神狐海域高饱和度天然气水合物成藏特征及机制. *石油勘探与开发*, 2017, 44: 670–680]
- 8 Kodama T, Ohmura R. Crystal growth of clathrate hydrate in liquid water in contact with methane + ethane + propane gas mixture. *J Chem Technol Biotechnol*, 2014, 89: 1982–1986
- 9 Ohno H, Narita H, Nagao J. Different modes of gas hydrate dissociation to ice observed by microfocus X-ray computed tomography. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 201–205
- 10 Jin Y, Nagao J, Hayashi J, et al. Observation of Xe hydrate growth at gas-ice interface by microfocus X-ray computed tomography. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17253–17256
- 11 Stern L A, Kirby S H, Circone S, et al. Scanning electron microscopy investigations of laboratory-grown gas clathrate hydrates formed from melting ice, and comparison to natural hydrates. *Am Miner*, 2004, 89: 1162–1175
- 12 Falenty A, Salamatina A N, Kuhs W F. Kinetics of CO₂-hydrate formation from ice powders: Data summary and modeling extended to low temperatures. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 8443–8457
- 13 Jung T A, Moser A, Hug H J, et al. The atomic force microscope used as a powerful tool for machining surfaces. *Ultramicroscopy*, 1992, 42–44: 1446–1451
- 14 Sundararajan S, Bhushan B, Namazu T, et al. Mechanical property measurements of nanoscale structures using an atomic force microscope. *Ultramicroscopy*, 2002, 91: 111–118
- 15 Ueno H, Akiba H, Akatsu S, et al. Crystal growth of clathrate hydrates formed with methane + carbon dioxide mixed gas at the gas/liquid interface and in liquid water. *New J Chem*, 2015, 39: 8254–8262
- 16 Saito K, Kishimoto M, Tanaka R, et al. Crystal growth of clathrate hydrate at the interface between hydrocarbon gas mixture and liquid water. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 295–301
- 17 Watanabe S, Saito K, Ohmura R. Crystal growth of clathrate hydrate in liquid water saturated with a simulated natural gas. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 3235–3242
- 18 Tanaka R, Sakemoto R, Ohmura R. Crystal growth of clathrate hydrates formed at the interface of liquid water and gaseous methane, ethane, or propane: variations in crystal morphology. *Cryst Growth Des*, 2009, 9: 2529–2536
- 19 Wang R, Ning F L, Liu T L, et al. Dynamic simulation of hydrate formed from free methane gas in borehole (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2017, 38: 963–976 [王韧, 宁伏龙, 刘天乐, 等. 游离甲烷气在井筒内形成水合物的动态模拟. *石油学报*, 2017, 38: 963–972]

- 20 Mohebbi V, Naderifar A, Behbahani R M, et al. A mass transfer study of methane and ethane during hydrate formation. *Pet Sci Tech*, 2014, 32: 1418–1425
- 21 Chaouachi M, Falenty A, Sell K, et al. Microstructural evolution of gas hydrates in sedimentary matrices observed with synchrotron X-ray computed tomographic microscopy. *Geochem Geophys Geosyst*, 2015, 16: 1711–1722

Investigation on the effect of growth temperature and contact interface on surface characteristics of THF clathrate hydrates by atomic force microscopy

PENG Li¹, NING FuLong^{1,2*}, LI Wei¹, CAO PinQiang¹, LIU ZhiChao¹,
WANG DongDong¹, ZHANG Zhun¹, SUN JiaXin¹, ZHANG Ling¹, JIANG GuoSheng¹,
OU WenJia¹, LIU TianLe¹ & CHENG Wan¹

¹ Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

² Laboratory for Marine Mineral Resources, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China

A sound knowledge of surface topography and property of natural gas hydrates is of great importance to understand the interaction between hydrate and hydrate particles, or hydrate particles with other media such as steels in petroleum pipelines and minerals in natural settings. However, a solid and effective approach to investigation on the surface topography and property of clathrate hydrates remains a longstanding challenge. Here, we firstly report the characterization of THF clathrate hydrates using atomic force microscopy (AFM). These hydrate samples grew from the THF solution liquid drop in air or confined at the liquid-solid interfaces at the temperature range from -5°C to -30°C . The results show that for THF clathrate hydrates grown at gas-liquid interface, the lower growth temperature, the smaller hydrate crystalline grains. At the same time, the shapes of these THF hydrate crystalline grains change from polygonal to amorphous. The cross section of grain boundary is “V” shape, and its width and depth decrease with the decrease of the growth temperature. The avulsed surface morphology and roughness of THF clathrate hydrate grown at the solid-liquid interface, are not only affected by the growth temperature, but also related to the solid medium. At a relatively high growth temperature, the crystalline grains are bigger, and the grain boundary can be observed. However, when the temperature is low, there are micropores on the hydrate surface and the roughness is larger. And no grain boundary can be observed. The findings have an important significance for explaining the mechanical behaviors of hydrate deposits.

THF clathrate hydrate, atomic force microscopy, surface morphology, roughness

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

doi: [10.1360/SSPMA2018-00182](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00182)