

张景红, 金德镇, 江中浩, 等. 2012. 纳米碘化银在人工影响天气的应用研究 III: 表征实验研究 [J]. 气候与环境研究, 17 (6): 678–682, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.06.04. Zhang Jinghong, Jin Dezhen, Jiang Zhonghao, et al. 2012. Application of nano-AgI catalyst in weather modification. III: Experimental characterization [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 17 (6): 678–682.

纳米碘化银在人工影响天气的应用研究 III: 表征实验研究

张景红¹ 金德镇¹ 江中浩² 许乐¹ 赵泽会³

1 吉林省人工影响天气办公室, 长春 130062

2 吉林大学, 长春 130025

3 吉林省民航机场集团公司航务管理部, 长春 130039

摘要 针对新型纳米碘化银催化剂在人工影响天气中有较大的应用前景, 采用粉末化学液相沉淀法在常温常压条件下制备了与冰晶具有相近结构的纳米碘化银(AgI)粉末, 采用场发射透射电子显微镜和X射线衍射谱等对碘化银粒子的结构特性、尺寸分布和比表面积等进行了与成冰性能相关的实验表征。与目前用的常规碘化银进行了表征特征对比表明, 该纳米碘化银粒子的晶格常数更接近于冰, 尺寸在30~90 nm之间, 具有较高的吸附能力和比表面积。

关键词 人工影响天气 纳米粉体 碘化银 液相沉淀法

文章编号 1006-9585(2012)06-0678-05

中图分类号 P481

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.06.04

Application of Nano-AgI Catalyst In Weather Modification III: Experimental Characterization

ZHANG Jinghong¹, JIN Dezhen¹, JIANG Zhonghao², XU Le¹, and ZHAO Zehui³

1 Jilin Weather Modification office, Changchun 130062

2 Jilin University, Changchun 130025

3 Jilin Civil Airports Group Company Air Traffic Management Department, Changchun 130039

Abstract The application of new nano-silver iodide (AgI) catalyst to weather modification was studied. Nano-silver iodide powder with closed ice crystal structure was prepared by using a powder precipitation method at normal temperature and pressure. The size distribution and structural property of the nano-silver iodide were characterized by using field emission transmission electron microscopy and X-ray diffraction spectrum. These characterization results showed that the lattice constant of the nano-silver iodide is closer to the ice than the conventional AgI, the nano-silver iodide has a grain size range of 30–90 nm, higher adsorption capacity and larger specific surface area than the conventional silver iodide.

Keywords Weather modification, AgI, Nano-powder, Precipitation method

1 引言

碘化银(AgI)作为最佳的成冰物质已广泛应

用于人工影响天气领域。Vonnegut (1948)、Fukuta and Paik (1973)、Shen et al. (1977) 研究表明, 碘化银作为人工冰核的主要原因是由于其与冰(H₂O)

的晶格结构具有高度相似性。Turnbull and Vonnegut (1952) 的研究指出, 碘化银人工冰核的核化能力取决于它所具有的改变吸附水分子的取向并形成类冰结构的程度。Zettlemoyer et al. (1961) 等仔细研究了吸附在AgI粒子上的水分子, 发现AgI主要表现出疏水性, 同时伴随有约25%的亲水位, 亲水位表示有个别的氧化物补充, 它不但提高了水分子的粘度系数, 而且更有利于形成冰核。由于碘化银催化剂具有良好的吸附水分子及成冰能力, Reynolds et al. (1951)、Vonnegut and Neubauer (1951)、Smith et al. (1955) 及酆大雄等 (1995) 在提高碘化银成核效率的研究上做了大量工作。近年来金德镇等 (2008) 研究“37型”降雨实弹爆炸法进行室内云室实验初步表明, 纳米碘化银 (n-AgI) 粒子较目前使用的常规碘化银 (m-AgI) 粒子具有更好的成冰性能。张景红等 (2010) 利用液相法制备了具有良好催化效果的人工影响天气纳米碘化银, 关于纳米碘化银不同于常规碘化银的性质方面的研究却未见报道。在本文中, 实验采用液相沉淀法制备了具有纳米尺寸的碘化银粒子并对其尺寸分布和结构特性进行了讨论和研究。

2 实验

纳米碘化银粒子是由沉淀法制备的。实验将0.1 mol/L 的硝酸银水溶液缓慢滴入0.1 mol/L 的KI溶液中并在室温下搅拌均匀。经过约1 h 静置, 得到了碘化银沉淀粉体, 然后用去离子水反复过滤、水洗, 以消除化学反应的残留如硝酸钾。最后, 沉淀出碘化银粉末在真空干燥箱内135 °C温度条件下

进行干燥, 得到 β -型的碘化银。

利用JEOL JSM-6700F 扫描电镜、透射电子显微镜 (FETEM, JEM-2100F)、X射线衍射仪 (XRD, D/MAX, 2500PC)、X射线光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB Mk II) 和BET比表面积及孔径测定仪 SSA-3600对碘化银粒子的形态、结构比表面积等进行了表征等测试。

3 结果与讨论

3.1 扫描电镜表征结果

利用 JEOL JSM-6700F 扫描电镜对纳米碘化银和目前人工影响天气使用的常规碘化银进行表征结果如图1所示。从图1中明显看出纳米碘化银形貌上较常规碘化银更接近于球形, 常规碘化银呈不规则形状。

3.2 透射电镜实验观察

为了研究碘化银纳米粒子的形貌和大小, 利用JEM-2100F透射电镜 (TEM) 对纳米碘化银进行TEM实验观察, 样品选取的电子衍射照片如图2所示。由图2可见, 所制备的碘化银纳米粒子大都呈球形且随机生长。碘化银粒子的粒径在30~90 nm范围内, 粒径分布较为均匀。图2中可以看出纳米粒子由于较高的吸附能力出现了团聚现象。经统计, 纳米碘化银晶粒尺寸在30~90 nm之间。

3.3 X射线衍射分析结果

对纳米碘化银粉末和目前使用的常规碘化银利用D/MAX 2500PC进行X射线衍射分析 (XRD), 由图3可以看出, 纳米碘化银粉末具有典型的 β -AgI晶体结构; 常规碘化银粉末具有 α -AgI 和 β -AgI 两

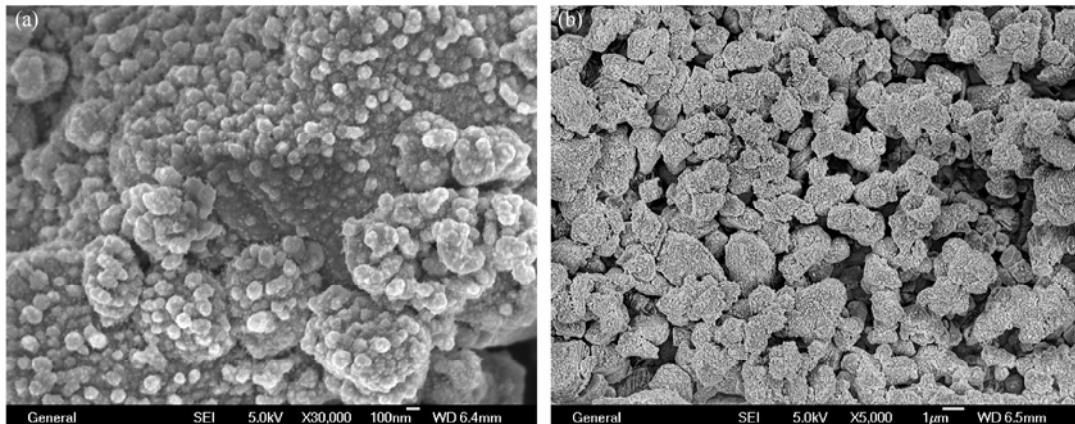


图1 (a) 纳米和 (b) 微米碘化银的形貌图片

Fig. 1 Morphologies of the (a) n-AgI and (b) m-AgI powders

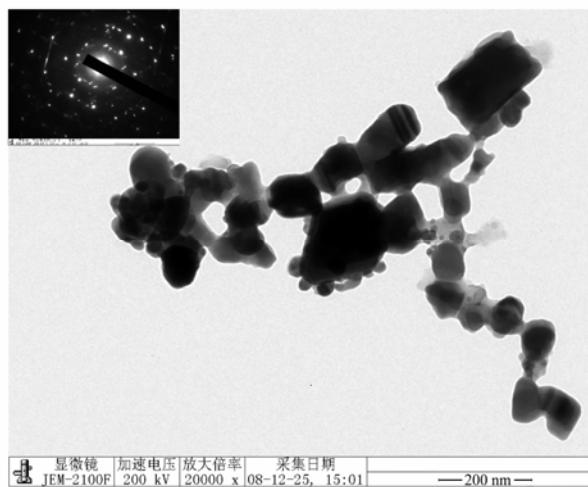


图2 纳米碘化银粉体TEM图片及相应的衍射图片

Fig. 2 TEM image of the n-AgI powders and the corresponding diffraction pattern in the inset

种结构。一般来说，碘化银可以表现出两种晶体结构，即六方和立方结构。根据标准的 PDF 卡片，六方结构的 β -AgI 的晶格参数更接近于冰 (H_2O) (具体的晶格参数列于表 1 中)。根据 X 射线衍射数据，纳米碘化银的晶格参数如 a 和 c 值经计算同样列于表 1 中。显然，与常规碘化银相比纳米碘化银的晶格常数 a 和 c 更接近冰 (H_2O) 相应的晶格常数。这表明，纳米碘化银与冰晶的错配度更小与冰晶的界面应力也更低。制备的纳米碘化银降低了冰晶在 AgI 冰核上取向附生长时的能量。因此，在纳米碘化银粉末能够更好地在人工影响天气方面发挥作用。

表 1 XRD 所测标准 AgI、冰晶、n-AgI 和 m-AgI 粉体及其晶格常数和衍射峰

Table 1 Lattice constants and diffraction peak position of the standard AgI (09-0374), H_2O (42-1142), the n-AgI and m-AgI powders from XRD

材料	晶体结构	晶体常数 (Å)		衍射峰位 (°)		
		a	c	(002)	(110)	(112)
标准 AgI	六方	4.5922	7.5100	23.707	39.204	46.308
冰(H_2O)	六方	4.5227	7.3671	24.138	39.837	47.117
n-AgI	六方	4.5867	7.4859	23.780	39.269	46.380
m-AgI	六方	4.5937	7.5145	23.859	39.361	46.500

3.4 X 射线光电子能谱 XPS 分析

利用 ESCALAB Mk II 给出了纳米碘化银与常规碘化银进行 X 射线光电子能谱 XPS 分析 (见图 4)。

图 4a 和 4b 共同标定了 AgI 的存在，可以看出，

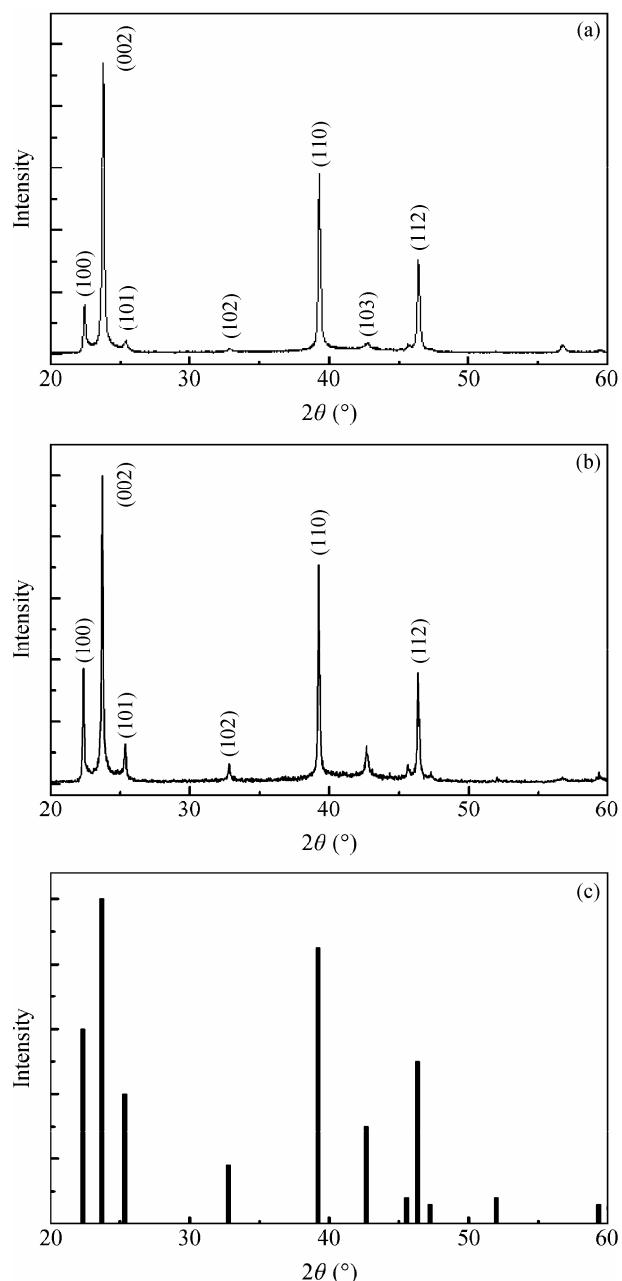


图3 (a) 纳米、(b) 常规和 (c) 标准碘化银粉体的 X 射线衍射图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the (a) n-AgI, (b) m-AgI powders, and (c) standard β -AgI

纳米碘化银的 $Ag3d$ 、 $I3d$ 和 $C1s$ 均显示出典型的谱峰。 $Ag3d$ 轨道区域显示，两个峰分别位于 367.8 eV 和 373.9 eV，其中位于 367.8 eV 的峰对应于 $Ag3d$ 5/2 谱峰，并且与碘化银中 Ag^+ 对应能量一致； $I3d$ 轨道谱图也显示两个谱峰，一个谱峰位于 619.2 eV，另一个是位于 630.6 eV 的峰，它们与碘化银中 I^- 的能量相对应 (Moulder et al., 1995)。 Ag^+ 与 I^- 的存在证明了碘化银的形成。图 4c 和 4d 分别给出纳米 AgI 与常规 AgI 的 $C1s$ 轨道 XPS 图谱，其中，结合

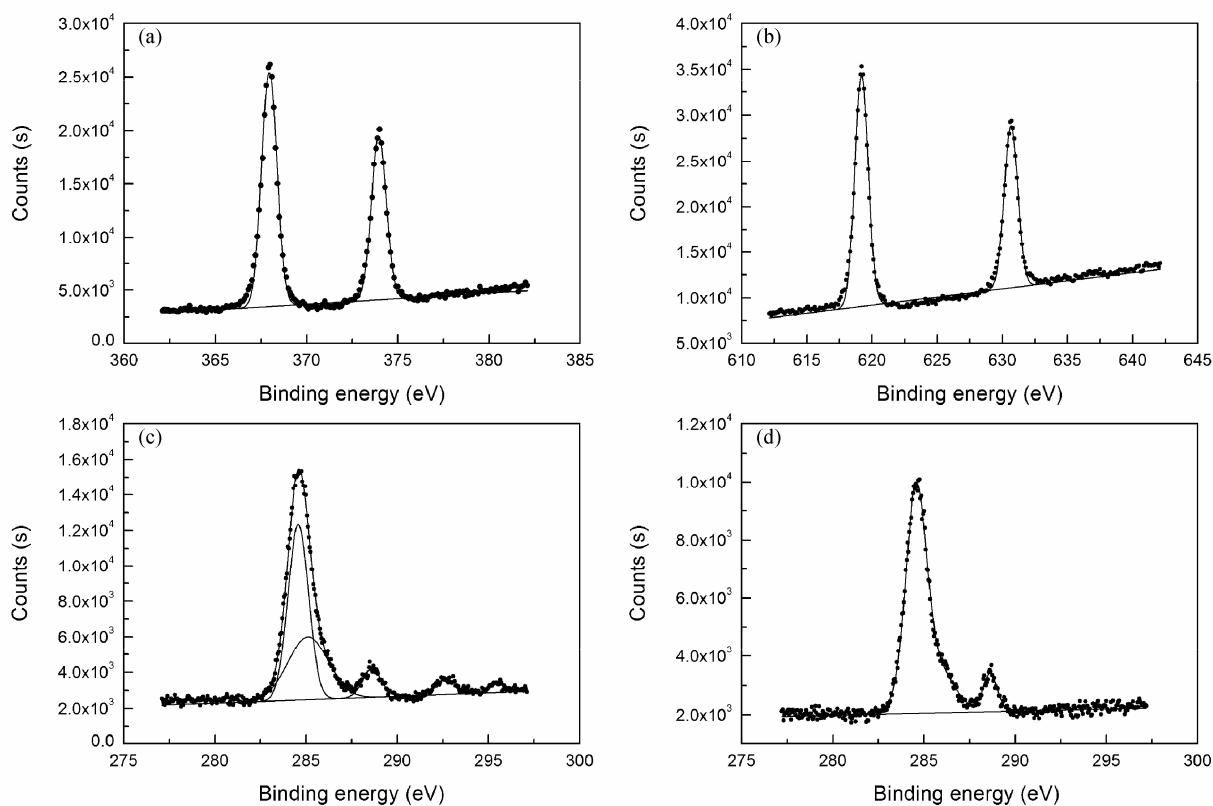


图4 纳米碘化银 (a) Ag3d、(b) I3d、(c) C1s轨道与 (d) 常规碘化银C1s轨道的X射线光电子能谱分析

Fig. 4 XRD photoelectron spectroscopes of the n-AgI (a) Ag3d, (b) I3d, (c) C1s, and m-AgI (d) C1s powders

能峰位表示C为吸附态,是用来对比两种不同尺度AgI的吸附能力。图中的点是实际测量的计数点,因为峰比较宽,所以进行了多峰的拟合,实线为曲线拟合的结果。图4c可被拟合为3个谱峰,峰位于284.6 eV、285.1 eV和288.5 eV,分别代表碳氢化合物(C-C和C-H)(Hamwi et al., 1996)和C=O键(Moulder et al., 1995),后面两个峰则为K2p的谱峰。这些C源自纳米碘化银颗粒表面吸附的物质。为了比较纳米碘化银和常规碘化银的吸附能力,图4d给出了常规碘化银C1s轨道XPS谱图,从图中可以看出常规碘化银仅有一个对应于碳氢化合物位于284.6 eV的峰存在。通过比较两者的区别可以看出,纳米碘化银较常规碘化银具有更高的吸附能力。在人工增雨作业中,这种高吸附能力可以使纳米碘化银颗粒在潮湿大气中吸附更多的水分子,从而提高了冰核形成效率。

3.5 比表面积测定

利用比表面积及孔径测定仪(BET)SSA-3600对纳米碘化银和目前使用常规碘化银进行两者比表面积测定(结果如表2)。从表2可以看出,质量相同情况下,仅90 nm的碘化银粒子比1 μm的AgI

比表面积大近5倍,30 nm碘化银的比表面积比1 μm碘化银大约14倍。大的比表面积意味着吸附能力更强,因此,在同样条件下,纳米碘化银较常规碘化银有更高的成核能力。

表2 纳米碘化银与微米碘化银进行比表面积测定结果

Table 2 The specific surface area of the n-AgI and m-AgI powders

材料	比表面积 (m ² /g)
n-AgI (90 nm)	9.52
n-AgI (30 nm)	24.32
m-AgI (1 μm)	1.68

4 结论

利用液相沉淀法在常温和常压下制备了纳米碘化银颗粒,系列实验表征结果表明:

(1) 用于人工影响天气云室实验的纳米碘化银粉体较常规碘化银粉体,在形貌上更近球形,平均晶粒尺寸在30~90 nm之间;

(2) 纳米碘化银粉体为β-AgI结构;较AgI标准卡片略有偏差,较常规碘化银更接近于水的晶格

常数；

(3) 纳米碘化银较常规碘化银较常规碘化银有更大的比表面积，更高的吸附能力和表面化学活性。

参考文献 (References)

- Fukuta N, Paik Y. 1973. Water adsorption and ice nucleation on silver iodide surfaces [J]. *J. Appl. Phys.*, 44 (3): 1092–1100.
- 酆大雄, 陈汝珍, 蒋耿旺, 等. 1995. 高效碘化银焰火剂及其成冰性能的研究 [J]. 气象学报, 53 (1): 80–90. Feng Daxiong, Chen Ruzhen, Jiang Gengwang, et al. 1995. The high efficient AgI pyrotechnics and their ice nucleating properties [J]. *Acta Meteorologica Sinica* (in Chinese), 53 (1): 80–90.
- Hamwi A, Latouche C, Dupuis J, et al. 1996. Perfluorofullerenes: Characterization and structural aspects [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57 (6–8): 991–998.
- 金德镇, 张景红, 杨绍忠, 等. 2008. 人工影响天气纳米碘化银催化剂成冰性能的研究[C]// 第十五届全国云降水与人工影响天气科学会议论文集 (I). 北京: 气象出版社, 398–401. Jin Dezen, Zhang Jinghong, Yang Shaozhong, et al. 2008. Ice nucleation performance of Nano-sized AgI in weather modification [C]// Fifteenth National Cloud Drop Water and Weather Science Conference Technology (I) (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 398–401.
- Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. 1995. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Physical Electronics. MN: Inc. Eden Prairie, 1015–1020.
- Reynolds S E, Hume W, Vonnegut B, et al. 1951. Effect of sunlight on the action of silver iodide particles as sublimation nuclei [J]. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 32: 47.
- Shen J H, Klier K, Zettlemoyer A C. 1977. Ice nucleation by micas [J]. *J. Atmos. Sci.*, 34 (6): 957–960.
- Smith E J, Heffernan H J, Seely B K. 1955. The decay of ice-nucleating properties of silver iodide in the atmosphere [J]. *J. Atmos. Sci.*, 12 (4): 379–385.
- Turnbull D, Vonnegut B. 1952. Nucleation catalysis [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (6): 1292–1298.
- Vonnegut B. 1948. Production of ice crystals by the adiabatic expansion of gas [J]. *J Appl. Phys.*, 19 (10): 959.
- Vonnegut B, Neubauer R. 1951. Recent experiment on the effect of ultraviolet light on silver iodide nuclei [J]. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 32: 356.
- Zettlemoyer A C, Tcheurekdjian N, Chessick J J. 1961. Surface properties of silver iodide [J]. *Nature*, 192 (4803): 653.
- 张景红, 金德镇, 刘先黎, 等. 2010. 人工影响天气纳米碘化银催化剂的制备及表征 [J]. 吉林大学学报 (工学版), 40 (1): 77–81. Zhang Jinghong, Jin Dezen, Liu Xianli, et al. 2010. The preparation and representation of nanometer silver iodide catalyst for artificial weather modification [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)* (in Chinese), 40 (1): 77–81.