

金德镇, 张景红, 江中浩, 等. 2012. 纳米碘化银在人工影响天气的应用研究 I: 理论分析结果和展望 [J]. 气候与环境研究, 17 (6): 666–670, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.06.02. Jin Dezhen, Zhang Jinghong, Jiang Zhonghao, et al. 2012. Application of nano-AgI catalyst in weather modification.I: Result of theoretical analysis and prospect [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 17 (6): 666–670.

纳米碘化银在人工影响天气的应用研究 I: 理论分析结果和展望

金德镇¹ 张景红¹ 江中浩² 赵泽会³ 许乐¹

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 人工影响天气领域一直致力寻求一种经济有效且催化效果明显的过冷云催化剂, 纳米催化剂是首选。具有与冰晶结构相近的纳米材料因其尺寸效应、体积效应和其他表面效应等特性, 有望提高冰晶晶核数量, 有可能提高人工增雨的作业效果和作业能力, 使寻求高效、价廉的人工影响天气催化剂成为了可能。作者主要针对纳米材料的性质和特点, 通过理论分析和初步的实验, 探讨了纳米催化剂在人工影响天气中的应用前景。

关键词 人工影响天气 纳米粉体材料 纳米碘化银催化剂

文章编号 1006–9585 (2012) 06–0666–05

中图分类号 P481

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.06.02

Application of Nano-AgI Catalyst in Weather Modification I: Result of Theoretical Analysis and Prospect

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

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 It has been an aim devoted to seeking a kind of economical and effective catalyst used in super-cooled cloud in the field of weather modification. Nano-catalyst becomes thus the first goal. The number of ice crystal nucleus, operation effectiveness and ability can be enhanced by preparing nano-catalyst with similar structure to ice crystal because of its size effect, volume and surface effects. This becomes possible to use it as a kind of high efficient and low cost catalyst in weather modification. The application prospect of nano-catalyst in weather modification is discussed through theoretical analysis and preliminary experiments according to its nature and characteristics.

Keywords Weather modification, Nano powder, Nano-AgI catalyst

1 引言

纳米科技是 20 世纪 80 年代末、90 年代初刚刚

诞生并正在崛起的新科技, 是高度交叉的综合性学科, 不仅包含以观测、分析和研究为主的基础学科, 同时还有以纳米工程与加工学为主线的技术学科。

收稿日期 2012–08–27 收到, 2012–09–29 收到修定稿

资助项目 公益性行业 (气象) 科研专项 GYHY201106031

作者简介 金德镇, 男, 1956 年出生, 研究员, 主要从事人工影响天气、云雾微物理研究工作。E-mail: jdz@jlwm.gov.cn

纳米粉体材料是指粒度小于 100 nm, 其结构和物态介于原子与宏观物体之间的固体颗粒 (Gleiter, 1989, 1995, 2000), 它的基本涵义是在纳米尺寸 ($10^{-10} \sim 10^{-7}$ m) 范围内认识和改造自然, 通过直接操作和安排原子、分子创新物质, 并研究其物质组成体系的运动规律和相互作用, 以及实际应用中可能出现技术问题的科学技术。由于纳米粉体材料的广泛应用领域和潜在的应用前景, 得到国内外研究者的极大重视, 开展了广泛大量的研究工作 (Woltersdorf et al., 1981; Henglein, 1989; 张立德和牟季美, 1992; Klabunde et al., 1996; Wang et al., 1999; Wu et al., 2000)。在纳米粉体材料的制备技术领域, 液相法因其具有设备简单、工业化生产成本低、粉体成分、粒度和表面活性可精确控制、可制备超细、匀质、团聚小的多种纳米粉体材料等诸多特点, 具有较大的发展和应用前景。尽管目前这种技术的应用取得了很大的进展, 并且已经使部分纳米材料诸如纳米碳酸钙、硅基氧化物等形成产业化, 但总体上仍处于实验室研究或小规模生产阶段, 在制备技术研究中还存在硬团聚、粒径不均匀、纯度低以及性能不够稳定等问题。纳米尺度粉体材料的液相合成机理、形态控制, 成本控制和工程应用等方面仍是研究的重点。

纳米科技在人工影响天气领域中尚未开展其应用途径。本文旨在探讨纳米技术在人工影响天气催化剂研制和应用上前景, 并以碘化银冷云催化剂为例, 探讨了目前使用的常规碘化银催化剂与纳米级催化剂的不同之处, 为人工影响天气新型催化剂的研发和改进提供一个新的途径。

人工影响天气纳米催化剂成核过程是一个复杂的动态热力学过程。纳米催化剂的结构和物理化学的独特性质使基于传统热力学理论难解释其现象, 如纳米颗粒尺寸、形状和表面结构缺陷对晶核成核和长大的影响, 成核阈值的物理本质以及成核环境的关系、纳米尺度的物理及化学吸附作用对成核动力学过程的影响等。因此, 急待开展人工影响天气纳米催化剂的合成制备及合理高效使用该催化剂的相关理论研究工作。

2 纳米材料的性质

当物质为纳米尺度时, 由于本身的量子效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应 (张立

德和牟季美, 1994; 张志棍和崔作林, 2000), 展现出许多既不同于宏观物体, 也不同于单个孤立原子的特有现象。纳米材料作为催化剂已成功应用于各种催化反应中, 随着微粒粒径的减小, 其比表面积逐渐增大, 如: 粒径为 10 nm 时, 比表面积为 $90 \text{ m}^2/\text{g}$; 粒径为 5 nm 时, 比表面积为 $180 \text{ m}^2/\text{g}$; 粒径下降到 2 nm 时, 比表面积为 $450 \text{ m}^2/\text{g}$ 。这样, 吸附能力和催化性能也随之增强, 这些独特效应不仅可以控制催化反应的速度, 甚至可以使原来不能进行的反应能够进行。

随着纳米微粒的粒径减小达到纳米尺寸, 不仅其表面积迅速增大, 纳米微粒的表面原子数与原子总数之比随粒径减小而急剧增大, 而且其表面能量也会大幅增加, 所以导致各种性质与传统材料的差异。

纳米粉体随着粒径的减小, 表面光滑度变差粗糙度增加, 形成凹凸不平的原子台阶, 增加了化学反应的接触面, 纳米粒子表面活性点数的增加和大的比表面积可以显著地增进反应效率。

纳米微粒的表面原子所处的晶体场环境及结合能与内部原子有所不同, 由于表面原子数增多, 原子配位不饱和性导致大量的悬键和不饱和键, 表面原子周围缺少相邻的原子, 并且具有不饱和的性质, 出现许多活性中心, 因而极易与其它原子相结合而趋于稳定, 所以表现出很高的化学活性。

3 常用碘化银冷云催化剂概况

3.1 碘化银催化剂的基本特性

常态的冰属于六方晶系, 作为冰核则要求其具有冰晶的分子排列和间距, 以使冰晶能够在核表面附生增长。正是由于碘化银与冰核具有很相近的晶格参数, 阈值值较高, 因此多年来成为人工影响天气作业中使用最为广泛、成效比较显著的一种催化剂, 是冷云内人工产生冰核的一种较好的物质。

碘化银化学式 AgI, 式量 234.77。有 α 相橙色立方体结构和 β 相黄色六方体结构两种。前者密度 5.683 g/cm^3 ; 后者密度 6.010 g/cm^3 , 熔点 558°C , 在一个大气压下沸点 1506°C 。碘化银放于光中变色, 最后变黑; 几乎不溶于水易和稀酸, 微溶于氨水, 溶于氰化钾溶液, 在实际作业中通常采用高温燃烧的方法将其分散为小微粒。

3.2 碘化银催化剂在人工影响天气作业中的应用

碘化银是作为冰晶异质核化的人工冰核。Vonnegut (1948) 和 Turnbull and Vonnegut (1952) 研究表明, 人工冰核的核化能力, 取决于它具有改变吸附水分子的取向并形成类冰结构的程度。人工冰核晶体的晶格参数愈接近于冰, 其原子排列与冰的错位愈小, 则与冰的界面应力也愈小, 冰晶在其上取向附生增长时的能障愈低。

选用催化剂时主要关心其成核率, 实际上还应该考虑催化剂的成冰阈温、核化速率、核化机制等。

成核率表示单位质量的催化剂产生冰晶的数目。从表 1 可以看出, 常规碘化银在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的高温段成核率并不十分理想。

表 1 “37 型”高炮弹爆炸后碘化银在不同温度下的成核率
Table 1 Nucleation rate of AgI under different temperature after the explosion of 37 anti-aircraft shells

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	成核率 (g^{-1})
-10	2.5×10^9
-12	5.2×10^9
-14	8.0×10^{10}
-16	1.0×10^{12}
-18	3.5×10^{13}

成冰阈温是指催化剂开始作用 (产生冰晶) 的温度, 此温度下成核率不会太高。如常用的碘化银, 实验室测得的阈温为 $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实际使用各种配方产生的气溶胶的成冰阈温一般为 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 低于 $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才能产生较多的具有实用价值冰晶。

核化速率是表征催化剂特征的又一指标, 它表示催化剂播入云中后产生冰晶的快慢, 对于播云催化剂也是很重要的。例如, 对于对流云催化, 云中有很强的上升气流, 一个对流泡的寿命约 10 min 左右, 如果用慢核催化, 当它们还没有完全核化就已被带出云顶流失, 大部分冰核没有发挥作用, 在这种情况下显然应该使用快核; 反之, 如果云中上升气流不强, 或者需要在较大面积获得增雨效果, 则应该使用慢核, 让它在云中充分扩散到更广的面积发挥作用。核化速率主要决定于催化剂的核化机制, 也与云的条件有关。

3.3 纳米碘化银催化剂的理论成核率

假设每个碘化银粒子都能起到冰核的作用即成核效率 100% 时, 不同尺度碘化银粒子理论成核率计算如下:

六方晶体体积公式为 $3/2 \times 3^{1/2} \times a^3$, 其中 $2a$ 为

AgI 尺度。

把 β 相一个 AgI 当做体心六方体处理, 它的质量为 $6.010 \times (3/2 \times 3^{1/2} \times a^3) \text{g/cm}^3$ 。

若 β 相 AgI 成核效率 100%, 即每个 AgI 粒子都能起到冰核作用, 则 1 g 碘化银成核率为 $1/(6.010 \times 3/2 \times 3^{1/2} \times a^3) = 2/(6.010 \times 3 \times 3^{1/2} \times a^3) \text{cm}^3$ 。

通过理论计算 (见表 2 和图 1) 可知, 纳米碘化银催化剂有望提高人工影响天气成核率, 即提高作业效率 (其利用降雨实弹爆炸法进行成冰性能室内试验将另文叙述)。

表 2 理论上 AgI 的晶粒尺寸与形成 AgI 冰核数目的关系
Table 2 Relationship between grain size and ice nucleus generating of AgI theoretically

碘化银尺度 (nm)	成核率 (g^{-1})	碘化银尺度 (nm)	成核率 (g^{-1})
20	6.404×10^{16}	160	1.25×10^{14}
30	1.897×10^{16}	180	8.785×10^{13}
40	8.01×10^{15}	200	6.404×10^{13}
50	4.098×10^{15}	300	1.89×10^{13}
60	2.372×10^{15}	400	8.005×10^{12}
70	1.49×10^{15}	500	4.098×10^{12}
80	1.00×10^{15}	600	2.372×10^{12}
90	7.028×10^{14}	700	1.494×10^{12}
100	5.123×10^{14}	800	1.00×10^{12}
120	2.96×10^{14}	900	7.03×10^{11}
140	1.867×10^{14}	1000	5.12×10^{11}

4 纳米级碘化银催化剂的表面性质

4.1 比表面积的理论计算值

纳米微粒尺寸小, 表面能高, 位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径的减少, 表面原子数

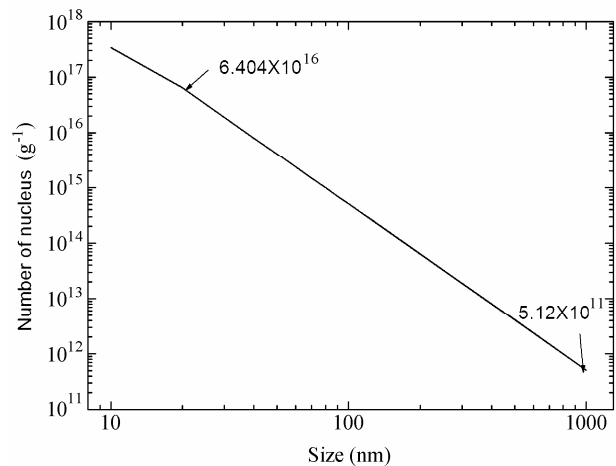


图 1 理论上 AgI 的晶粒尺寸与形成 AgI 冰核数目的关系曲线

Fig. 1 Theoretical curve between grain size and ice nucleus generating of AgI

迅速增加，这是由于粒径小，比表面积急剧变大所致。从数据推算可以知道，在质量相同情况下，纳米粉体颗粒比表面积是微米粉体颗粒比表面积的几十倍或几百倍。以 AgI、AgIO₃ 和 CuI 为例，假设纳米级催化剂粒子是圆形、且分散性好没有团聚现象，通过计算纳米粉体和微米粉体的等重（质量）颗粒数和等重比表面积可以推测其可能产生的作为冰晶核颗粒数。在相同质量的情况下，微米级（1 μm）、亚微米级（0.3 μm）和纳米级（28 nm）尺度的数量比及表面积的对比情况见表 3。

表 3 质量相同的物质在不同尺度下的数量比及表面积比
Table 3 Amount ratio and surface area ratio of the same quality in different scales

粉体 种类	尺度		颗粒数 比值	比表面积 比值
	单位: nm	单位: μm		
AgI	28	1.0	45553.9	35.7
	28	0.3	1229.9	10.7
AgIO ₃	58	1.0	5125.3	17.2
	58	0.3	138.4	5.2
CuI	50	1.0	8000.0	20.0
	50	0.3	216.0	6.0

从计算数据推算可以知道，在微米、亚微米和纳米粉体质量相同情况下，当粉体从微米级或亚微米级变到纳米级时，纳米粉体颗粒数是亚微米和微米粉体颗粒数的数百倍至数万倍，而纳米粉体颗粒比表面积是亚微米和微米粉体颗粒比表面积的数倍或数十倍。上述计算中采用了 1 μm 作为微米级粉体尺寸，0.3 μm（300 nm）作为亚微米粉体尺寸，28 nm 作为纳米粉体的尺寸。从计算数据推算可以知道，在微米、亚微米和纳米粉体质量相同情况下，当粉体从微米级或亚微米级变到纳米级时，纳米粉体颗粒数是亚微米和微米粉体颗粒数的数百倍至数万倍，而纳米粉体颗粒比表面积是亚微米和微米粉体颗粒比表面积的数倍或数十倍。因此可以预计，使用纳米级催化剂，在同样质量的用量情况下，可以获得更多的冰核。

4.2 表面效应

纳米材料随着颗粒直径变小，比表面积将会显著增大，说明表面原子所占的百分数将会显著增加。当尺寸小于 0.1 nm 时，其表面原子百分数急剧增长，甚至 1 g 超微颗粒表面积的总和可高达 100 m²，这时的表面效应将不容忽略，如当粒径为 10 nm 时，其表面原子占约 20%；而粒径为 1 nm 时，则

表面原子比例增加到 99%。因为，随着粒径减小，粒子比表面积增大，每克粒径为 1 nm 粒子的比表面积是粒径为 100 nm 粒子比表面积的 100 倍。Cavicchi and Silsbee (1984, 1988) 研究表明，由于表面原子和内部原子所处的环境不同，从而引起的种种特殊效应统称为表面效应。

纳米材料由于大部分原子处于表面，原子配位不足，且具有很高的表面能，致使这些表面原子表现出很强的化学活性，利用表面活性，超微颗粒可望成为新一代人工影响天气的高效催化剂材料。

5 实验室初步实验结果

由于纳米颗粒较微米级粒子的吸湿性强、吸附能力好等特性，如果作为催化剂用于人工影响天气领域，必须找寻合理的空中播云方式能够使其充分分散。爆炸法能够很好地分散纳米催化剂。本文模拟“37 型”降雨实弹爆炸法，在室内 20 L 分体式云室试实验初步得出纳米碘化银与常规碘化银的成冰性能实验结果（如图 2，两个 AgI 曲线是两个不同时段实验的结果）。模拟“37 型”降雨实弹爆炸法试实验可以看出，无论纳米碘化银的成冰阈温与成核率较目前使用的常规碘化银都有所提高。

6 纳米级催化剂在人工影响天气中应用前景

通过以上论述和初步试验结果，作者相信纳米

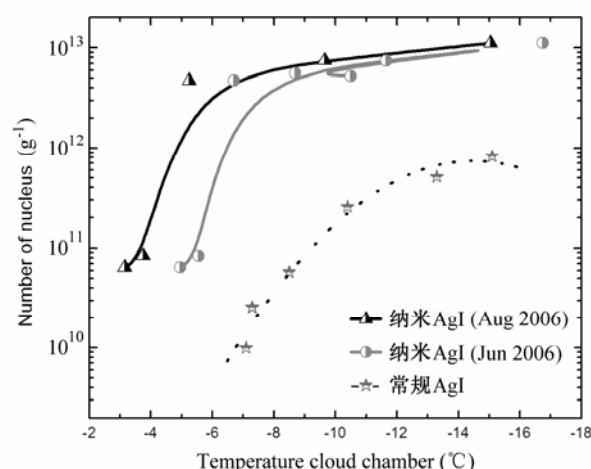


图 2 “37 型”降雨实弹爆炸法在室内 20 L 云室测得的实验结果
Fig. 2 Indoor experimental result of “37” explosion method in 20-L cloud chamber

科技在不久的将来会逐步应用到人工影响天气领域中。

首先, 纳米材料的比表面积大幅度增加及表面活性的增加, 与相同的大粒材料相比, 具有较强的吸湿性和吸附能力, 在冷云降水中会起到很好的冰核作用, 适量播撒可能更有效地增雨和防雹。

其次, 由于其尺寸小, 表面能高, 表面活性点多, 有望在起到冰核作用时提高成核率。

再次, 由于其吸湿性强, 极有可能会提高其播撒的阈值。因为比起大粒材料来说, 同一材料催化剂, 纳米级材料更易吸附水汽。提高其播撒的阈值在人工影响领域意义重大, 这样不仅会降低成本和投入, 还会更有效起到播云增雨的目的。

总之, 纳米科技是多学科的领域, 而现代科技的发展几乎都是在交叉和边缘领域取得创新性突破。由于纳米微粒新的物理特性和化学特性在发挥作用, 在纳米尺度上有许多新现象、新规律还有待于发现, 所以要利用纳米科学这一前沿技术, 寻求一种制备人工影响天气催化剂的新途径和新方法, 从而达到更有效地开展人工影响天气作业的目的。

7 结果和讨论

(1) 我们已研制出纳米催化剂, 实验室中已证实纳米级粒子有特殊的理化性能。

(2) 根据理论推算和目前室内试验结果, 纳米催化剂应用于人工影响天气作业是很有前途的, 其催化效率高, 成本投入不很大, 也许其连带的社会和科研效益也将十分可观。

尽管人工影响天气纳米催化剂的制备和其在云室的冰核检测方面已取得了初步研究成果, 但是还有许多问题需要解决, 初步概括为 4 个方面: 一是对合成纳米催化剂的过程机理, 如对控制微粒的形状、分布、粒度等技术和纳米微粒的收集、存放问题尚待深入研究; 二是多数制备纳米材料的技术成果还仅停留在实验室和小规模生产阶段, 缺乏对规模生产所涉及工程技术的认识; 三是系统研究纳米催化材料的实用化技术尚少, 对其性能测试和表

征手段有待改进; 四是还需解决交叉学科的纳米技术问题。

参考文献 (References)

- Cavicchi R E, Silsbee R H. 1984. Coulomb suppression of tunneling rate from small metal particles [J]. *Physical Review Letters*, 52: 1453–1456.
- Cavicchi R E, Silsbee R H. 1988. Dynamics of tunneling to and from small metal particles [J]. *Physical Review Letters*, 37: 706–719.
- Gleiter H. 1989. Nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Science*, 33: 223–315.
- Gleiter H. 1995. Nanostructured materials: State of the art and perspectives [J]. *Nanostructured Materials*, 6: 3–14.
- Gleiter H. 2000. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure [J]. *Acta Materialia*, 48: 1–29.
- Henglein A. 1989. Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles [J]. *Chemical Reviews*, 89: 1861–1873.
- Klabunde K J, Stark J, Koper O, et al. 1996. Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry [J]. *J. Phys. Chem.*, 100: 12142–12153.
- Turnbull D, Vonnegut B. 1952. Nucleation catalysis [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44: 1292–1298.
- Vonnegut B. 1948. Production of ice crystals by the adiabatic expansion of gas [J]. *J. Appl. Phys.*, 19: 959.
- Wang Z L, Mohamed M, Link S, et al. 1999. Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios [J]. *Surface Science*, 440 (1–2): L809–L814.
- Woltersdorf J, Nepijko A S, Pippel E. 1981. Dependence of lattice parameters of small particles on the size of the nuclei [J]. *Surface Science*, 106: 64–69.
- Wu X D, Li H, Huang X J, et al. 2000. Preparation of superionic conductor AgI nano-wires in alumina template by Electrochemical dual liquor deposition [J]. *Solid State Ionics*, 136–137: 125–127.
- 张立德, 牟季美. 1992. 物理学与新型 (功能) 材料专题系列介绍 (III) 开拓原子和物质的中间领域——纳米微粒与纳米固体 [J]. *物理*, 21 (3): 167–173.
- Zhang Lide, Mou Jimei. 1992. Exploring the field between atoms and matter—Nanosize particles and solids [J]. *Physics (in Chinese)*, 21 (3): 167–173.
- 张立德, 牟季美. 1994. 纳米材料学 [M]. 沈阳: 辽宁科技出版社, 330.
- Zhang Lide, Mou Jimei. 1994. *Nanomaterials [M] (in Chinese)*. Shengyang: Liaoning Science and Technology Press, 330.
- 张志棍, 崔作林. 2000. 纳米技术与纳米材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 225.
- Zhang Zhigun, Cui Zuolin. 2000. *Nanometer Technology and Nanometer Materials [M] (in Chinese)*. Beijing: Defense Industry Press, 225.