

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.153.103>

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЬДООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ КЛАСТЕРОВ ИЗ НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Научная статья

Хучунаев Б.М.¹, Будаев А.Х.^{2,*}¹ ORCID : 0000-0002-6606-5996;² ORCID : 0000-0003-3481-8663;^{1,2}Высокогорный геофизический институт, Нальчик, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (budayalim[at]yandex.ru)

Аннотация

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки эффективных реагентов по сравнению с составами на основе йодистого серебра, используемыми в настоящее время в практике активных воздействий на облачные процессы. В работе представлены результаты исследования наноструктур оксидов металлов, образующихся при термической возгонке металлов. Показано, что при термической возгонке металлов в присутствии водяного пара образуются кластеры оксидов металлов, которые состоят из нитевидных наноструктур. За счет наличия множества центров кристаллизации такие кластеры обладают льдообразующими свойствами с удельным выходом льдообразующих ядер до 10^{13} г⁻¹. Механизм льдообразования кластеров связан с капиллярными явлениями в нанотрубках и нановолокнах, из которых они состоят, и особенностями структуры воды в них. Кластеры, образующиеся при возгонке в сухой камере, льдообразующими свойствами не обладают.

Ключевые слова: реагент, кластеры, наноструктуры, нановолокна, нанотрубки, кристаллы, удельный выход, оксиды металлов, оксид алюминия, водяной пар.

STUDY OF ICE-FORMING PROPERTIES OF CLUSTERS OF METAL OXIDE NANOSTRUCTURES

Research article

Khuchunaev B.M.¹, Budaev A.K.^{2,*}¹ ORCID : 0000-0002-6606-5996;² ORCID : 0000-0003-3481-8663;^{1,2}High-Mountain Geophysical Institute, Nalchik, Russian Federation

* Corresponding author (budayalim[at]yandex.ru)

Abstract

The relevance of the work is due to the necessity to develop effective reagents in comparison with silver iodide-based compositions currently used in the practice of active influences on cloud processes. The paper presents the results of the study of nanostructures of metal oxides formed during thermal sublimation of metals. It is shown that during thermal sublimation of metals in the presence of water vapour, metal oxide clusters are formed, which consist of filamentary nanostructures. Due to the presence of multiple crystallization centres, such clusters possess ice-forming properties with a specific yield of ice-forming nuclei up to 10^{13} g⁻¹. The mechanism of ice formation of clusters is associated with capillary phenomena in nanotubes and nanofibres, of which they consist, and the peculiarities of the water structure in them. The clusters formed in the dry chamber do not possess ice-forming properties.

Keywords: reagent, clusters, nanostructures, nanofibres, nanotubes, crystals, specific yield, metal oxides, aluminium oxide, water vapour.

Введение

Одним из способов уменьшения негативного воздействия катастрофических явлений погоды на окружающую среду и жизнедеятельность человека считают активные воздействия на облачные системы различными реагентами. В настоящее время в качестве реагента для активных воздействий на переохлажденную облачную среду используют составы на основе йодистого серебра (AgI). Но экономические и экологические аспекты применения средств активных воздействий обуславливают необходимость поиска новых более эффективных реагентов.

Решение задач по разработке новых реагентов осложняется отсутствием информации о механизмах роста ледяных кристаллов на частицах аэрозолей. До настоящего времени считалось, что льдообразующие свойства реагента связаны лишь с наличием у его основных компонентов структуры, близкой к кристаллической структуре льда. Но на сегодняшний день найдены вещества, кристаллическая решетка которых сильно отличается от кристаллической решетки льда. При этом они обладают льдообразующими свойствами. Отсутствие полной теории механизма образования льда на частицах реагента вынудило исследователей заниматься опробованием сотни веществ, но до сих пор надежный заменитель AgI так и не найден.

Одним из направлений разработки новых реагентов является использование структур, на поверхности которых находятся частицы активных реагентов. По данным работы [1] радиус таких структур для температурных условий в слое облака, на которое проводится воздействие, должен быть 0,01-0,04 мкм. Такие реагенты были разработаны в институте химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины и опубликованы в работе [2]. На порошкообразные

частицы диоксида кремния диаметром около 0,01 мкм наносили слой AgI. Эффективность данного реагента оказалась невысокой.

Авторы в работе [3] объясняют низкую эффективность порошкообразных льдообразующих реагентов высокой агрегируемостью в отдельных наночастицах диоксида кремния, являющейся результатом высокой активности поверхности этих частиц. В работе [4] разработан реагент для вызывания осадков, который состоит из частиц поваренной соли, на поверхность которых нанесены наночастицы оксида титана. Эти частицы обладают хорошими конденсационными свойствами.

Интересный результат получен авторами в статьях [5], [6], которые обнаружили странное свойство воды внутри нанотрубок. Обычно при замерзании воды в узких капиллярах температура фазового перехода уменьшается на 10 °С, при проведении экспериментов с нанотрубками углерода диаметром 1-1,4 нм температура фазовых переходов увеличилась до 150 °С.

На основании вышеизложенного можно предположить, что исследования образования кластеров из нановолокон оксидов металлов и поведения воды в этих структурах открывают перспективу для разработки нового класса льдообразующих реагентов.

Некоторые вещества при возгонке в облачной среде (в присутствии водяного пара) образуют кластеры, которые состоят из нановолокон и нанотрубок. Нанотрубки по данным работы [7] мгновенно заполняются водой. Вода в нанотрубках имеет льдоподобную структуру, и нанотрубки являются открытыми и малодефектными согласно данной статье [5]. Очевидно, льдоподобная структура в нанотрубках отличается от структуры классического льда. Наличие водяного пара способствует ускоренному росту наночастиц, при этом изменяется и структура наночастиц. Так, например, при диспергировании углерода в среде водяного пара преимущественно образуются нанотрубки. Остальная часть наночастиц представлена нановолокнами.

Методы и принципы исследования

Для исследования льдообразующих свойств реагентов используют две камеры: одна камера служит для возгонки реагента, вторая служит для создания облачной среды. В первую камеру запускают водяной пар, проводят возгонку реагента. После возгонки из первой камеры смесь водяного пара с реагентом переносят во вторую камеру. Там на частицах реагента образуются кристаллы льда. Подсчитав их количество определяют удельный выход льдообразующих ядер. В отличие от традиционных методов исследования возгонку реагента производят в присутствии водяного пара. При возгонке металла в присутствии водяного пара при высокой температуре (800 °С и более) вода разлагается на кислород и водород, и это приводит к росту парциального давления кислорода в камере. Механизм роста зародыша зависит от парциального давления кислорода, при малых значениях давления реализуется механизм «пар–жидкость–твердое тело» (ПЖТ). При больших значениях реализуется механизм «пар–твердое тело» (ПТ). Аппаратура и методика исследования льдообразующих свойств реагентов нами описана в работах [8], [9].

Основные результаты

Эксперименты проводились в сухой камере и при относительной влажности 100%, в двух температурных диапазонах около -3...-4 °С и -8...-9 °С. Всего исследовано шесть металлов: цинк, алюминий, медь, серебро, железо, вольфрам.

Для исследования наночастиц на предметные стекла отбирались пробы частиц из камеры, продолжительность отбора составляла 15 часов. Пробы анализировались под оптическим и электронным микроскопами. На рис. 1 приводится фотография продуктов возгонки цинка в присутствии водяного пара. На рис. 2 приводится фотография частиц, образованных при возгонке в сухой камере.

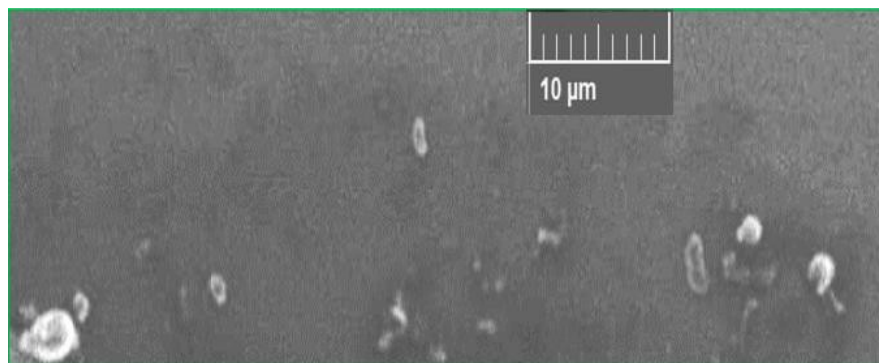


Рисунок 1 - Кластеры оксида цинка при возгонке во влажной камере

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.153.103.1>

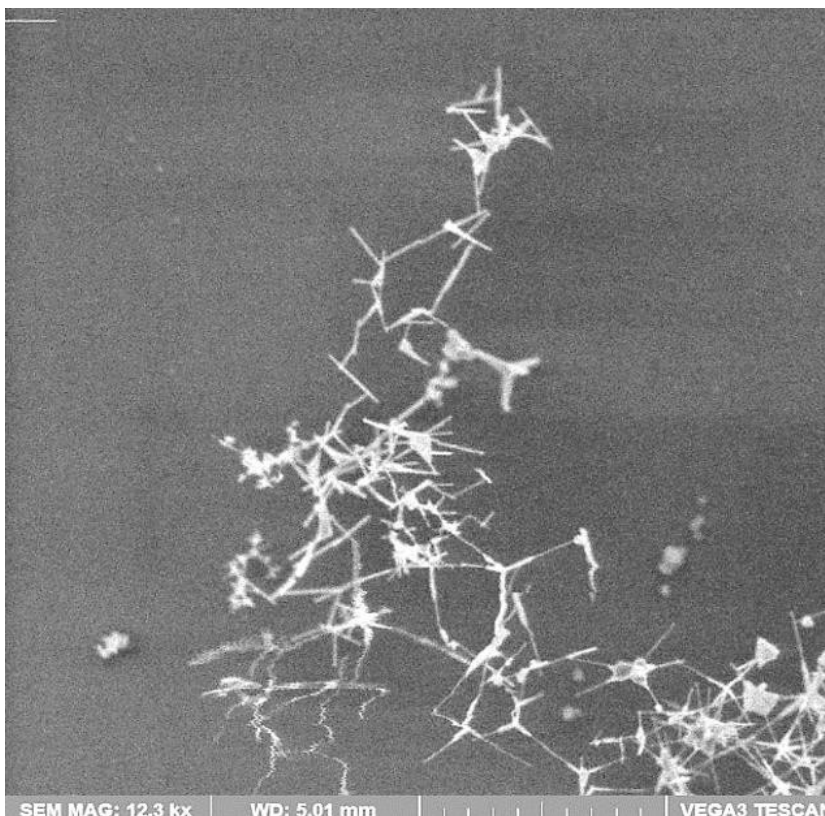


Рисунок 2 - Кластеры оксида цинка при возгонке в сухой камере
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.153.103.2>

В обоих случаях образуются скопления наночастиц (кластеры). Но кластеры оксидов металлов, полученные в сухой камере, не обладают льдообразующими свойствами. Кластеры оксидов металлов предположительно состоят из нанотрубок или волокон. Диаметр частиц при сухой возгонке примерно составляет 20-40 нм.

Помимо кластеров в продуктах возгонки встречаются отдельные нитевидные кристаллы. На рис. 3 приводятся такие кристаллы.

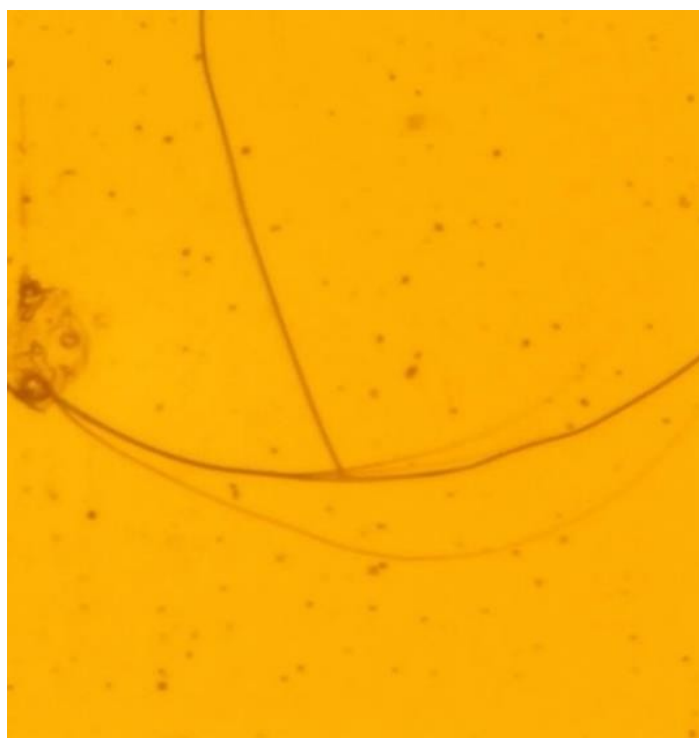


Рисунок 3 - Нитевидные кристаллы оксида алюминия
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.153.103.3>

Рассмотрим механизм образования нитевидных кристаллов оксидов металлов. Согласно многочисленным исследованиям, нитевидные кристаллы образуются по механизму «пар–жидкость–твёрдое тело». Частицы из газовой среды конденсируются на катализаторе и образуют жидкую каплю, при пресыщении металла в капле зарождается и растёт нитевидный кристалл. В нашем случае эксперименты проводились в присутствии водяного пара. При возгонке вода взаимодействует с металлом и разлагается, и парциальное давление кислорода увеличивается. При этом реализуется механизм «пар–твёрдое тело», это приводит к образованию нитевых кристаллов оксида металла.

Для исследования механизма образования кристаллов на кластерах были проведены специальные эксперименты. Первоначально в камере устанавливали стеклянные пластины с частицами графита, производили возгонку металла, температура возгонки 800-2500 °С. После возгонки и экспонирования предметные стекла с кластерами из наночастиц переносились в охлаждённую камеру, в камере поддерживали 100% влажность и температуру -10...-15 °С.

После осаждения частиц подложки несколько часов выдерживались при положительной температуре, для того чтобы понять природу нитевидных кристаллов. В результате получено, что в некоторых случаях кристаллы уменьшались в размерах, что указывает на то, что они гигроскопичны.

Результаты исследования льдообразующих свойств оксидов металлов, полученных при возгонке металлов в среде водяного пара, приводятся в таблице 1. В последней колонке для сравнения приведены данные для штатного пиротехнического состава АД-1, применяемого в практике активных воздействий на облачные процессы.

Таблица 1 - Удельный выход наночастиц оксидов металлов

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.153.103.4>

Температура, °С	Цинка оксид	Алюминия оксид	Меди оксид	Серебра оксид	Железа оксид	Вольфрама оксид	АД-1
-3...-5	$7,0 \times 10^{12}$	$8,3 \times 10^{11}$	$4,7 \times 10^{12}$	$4,0 \times 10^{12}$	$1,1 \times 10^{12}$	$2,8 \times 10^{12}$	$2,7 \times 10^{12}$
-8...-9	$1,2 \times 10^{13}$	$3,1 \times 10^{12}$	$6,4 \times 10^{12}$	$8,0 \times 10^{12}$	$3,6 \times 10^{12}$	$9,0 \times 10^{12}$	$5,9 \times 10^{12}$

С понижением температуры воздуха в облачной камере возрастают значения удельного выхода льдообразующих ядер. Такое поведение характерно для всех веществ, обладающих способностью к льдообразованию на ядрах кристаллизации. С этим связано внесение реагента в градовое облако в зону отрицательных температур ниже -6 °С для успешного проведения противорадовых работ.

Как видно из таблицы, оксиды металлов обладают неплохими льдообразующими свойствами особенно в температурном диапазоне -8...-9 °С.

По данным, приведенным в таблице, можно отметить отличия в значениях удельного выхода у оксидов металлов и штатного пиротехнического состава АД-1, где активным веществом является йодид серебра. Это связано с особенностями высокотемпературного окисления металлов в среде водяного пара и температурой графитовой подложки, с которой проводится возгонка реагента.

На рисунке 4 приводится фотография кристаллов льда, образованных на нитевидных кристаллах.

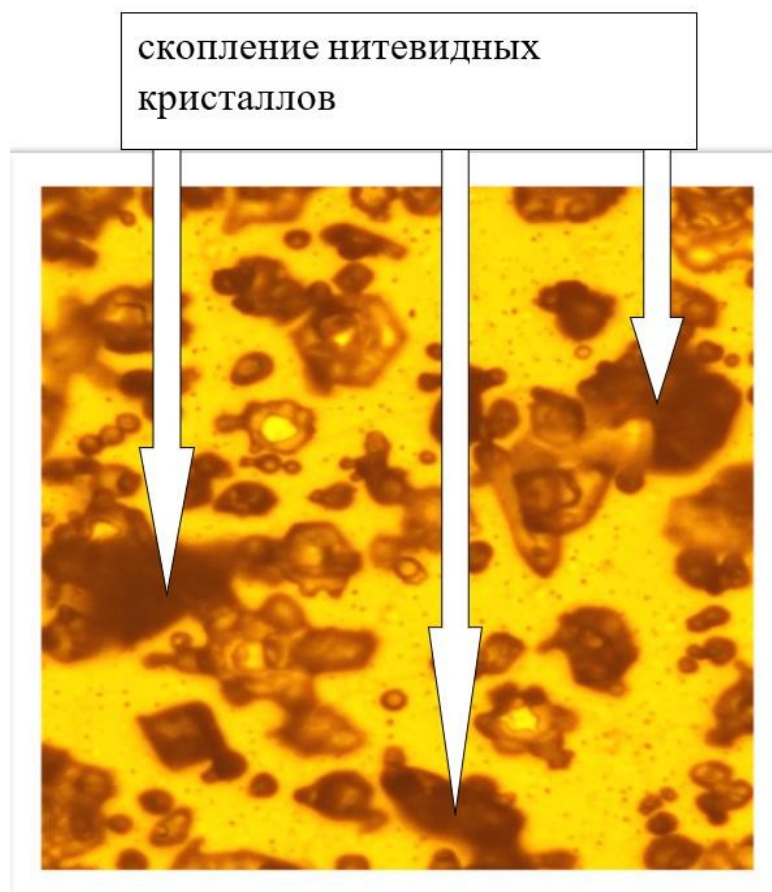


Рисунок 4 - Нитевидные кристаллы цинка и кристаллы воды
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.153.103.5>

Как видно из рисунка, на подложке осело много нитевидных кристаллов и нанотрубок диаметром 0,8-2,5 нм. Такие кластеры представляют собой плотно упакованные нановолокна, в некоторой части из которых вода находится в состоянии льдоподобной структуры. Эти структуры, по-видимому, являются центрами образования кристаллов льда. Таким образом, в кластерах оксидов металлов имеется много центров кристаллизации.

При попадании воды на некоторые кластеры на подложке вырастают нитевидные кристаллы длиной несколько десятков мкм, такие нитевидные кристаллы показаны на рис 5(Б). Для сравнения на рисунке 5(А) приводится фотография нитевидного кристалла, представленная иностранными учеными в работе [10].

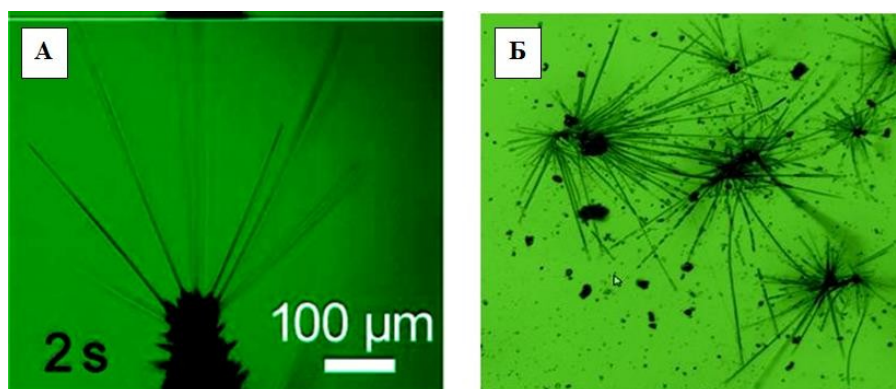


Рисунок 5 - Нитевидные кристаллы воды
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.153.103.6>

Примечание: слева – из работы иностранных авторов [10], справа – ВГИ

Как видно из фотографий, структуры идентичные. Полученные нами нитевидные кристаллы при их прогревании при температуре 150 °С в течение 30 мин уменьшаются в размерах или частично разрушаются.

Заключение

Для исследования наноструктур, образующихся при термической возгонке металлов, разработана и апробирована методика проведения экспериментов. По результатам проведенных исследований получено, что при термической возгонке металлов в присутствии водяного пара образуются кластеры оксидов металлов, которые состоят из нитевидных наноструктур. Такие кластеры обладают льдообразующими свойствами с удельным выходом до 10^{13} г^{-1} в температурном диапазоне $-8 \dots -9 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет наличия множества центров кристаллизации. Кластеры, образующиеся при возгонке в сухой камере, льдообразующими свойствами не обладают. Кристаллические структуры оксидов металлов формируются при реализации механизма «пар–твердое тело».

Кластеры из наноструктур оксидов металлов являются новым классом льдообразующих реагентов, механизм льдообразования которых связан с капиллярными явлениями в нанотрубках и нановолокнах и особенностями структуры воды в них.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Ким Н.С. Исследование эффективности наноразмерных порошкообразных льдообразующих реагентов / Н.С. Ким, В.П. Корнеев, А.М. Петрунин [и др.] // Гидрометеорология и экология. Ученые записки РГГМУ. — 2020. — № 58. — С. 31–40.
2. Головки Л.В. Исследование покрытия поверхности кремнезема йодидом серебра при его адсорбции из паровой фазы / Л.В. Головки, Р.А. Баханова, Н.В. Борисенко [и др.] // Труды УкрНИГМИ. — 1985. — № 214. — С. 92-95.
3. Сосников Е.В. Исследование эффективности наноразмерных кристаллизующих реагентов AgI/SiO₂ / Е.В. Сосников, Н.О. Плауде, Е.Ф. Воронин [и др.] // Вопросы физики и облаков. Атмосферные аэрозоли, активные воздействия. Памяти Н.О. Плауде. — Обнинск: изд-во ВНИИГМИ-МЦД, 2015. — С. 323–330.
4. Tai Y. Core/Shell Microstructure Induced Synergistic Effect for Efficient Water-Droplet Formation and Cloud-Seeding Application / Y. Tai, H. Liang, A. Zaki [et al.] // ACS Nano. — 2017. — Vol. 11, № 12. — P. 12318–12325.
5. Agrawal K. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes / K. Agrawal, S. Shimizu, L. Drahusuk [et al.] // Nature Nanotech. — 2017. — 12. — P. 267-273. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.254>.
6. Pascal T.A. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water / T.A. Pascal, W.A. Goddard, Y. Jung // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2011. — 108(29). — 11794-8. — DOI: 10.1073/pnas.110807310
7. Shayeganfar F. First-Principles Study of Water Nanotubes Captured Inside Carbon/Boron Nitride Nanotubes / F. Shayeganfar, J. Beheshtian, R. Shahsavari // Langmuir. — 2018. — Vol. 34, № 37. — P. 11176-11187. — DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00856
8. Хучунаев Б.М. Экспериментальные исследования кластеров оксида алюминия / Б.М. Хучунаев, А.Х. Буданев // Инновационные научные исследования в современном мире. Сборник научных статей по материалам XIII Международной научно-практической конференции. — Уфа, 2023. — С. 8–14.
9. Залиханов М.Ч. Экспериментальные исследования льдообразующих свойств кластеров из нанотрубок оксида алюминия / М.Ч. Залиханов, Б.М. Хучунаев, С.О. Геккиева [и др.] // Труды Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова. — 2023. — № 609. — С. 120–131.
10. Xu P. Elastic microfibers for ice / P. Xu, B. Cui, Bu Wu [et al.] // Science. — 2021. — 373(6551). — P. 187-192. — DOI: 10.1126/science.abh3754

Список литературы на английском языке / References in English

1. Kim N.S. Issledovanie jeffektivnosti nanorazmernih poroshkoobraznyh l'dobrazujushhih reagentov [Investigation of the effectiveness of nanoscale powdered ice-forming reagents] / N.S. Kim, V.P. Korneev, A.M. Petrunin [et al.] // Gidrometeorologija i jekologija. Uchenye zapiski RGGMU [Hydrometeorology and Ecology. Scientific Notes of RSGMU]. — 2020. — № 58. — P. 31–40. [in Russian]
2. Golovko L.V. Issledovanie pokrytija poverhnosti kremnezema jodidom serebra pri ego adsorbicii iz parovoj fazy [Investigation of silica surface coating with silver iodide during its adsorption from the vapor phase] / L.V. Golovko, R.A. Bahanova, N.V. Borisenko [et al.] // Trudy UkrNIGMI [Proceedings of UkrNIGMI]. — 1985. — № 214. — P. 92–95. [in Russian]
3. Soshnikov E.V. Issledovanie jeffektivnosti nanorazmernih kristallizujushhih reagentov AgI/SiO₂ [Investigation of the effectiveness of nanoscale crystallizing reagents AgI/SiO₂] / E.V. Sosnikov, N.O. Plaud, E.F. Voronin [et al.] // Voprosy fiziki i oblakov. Atmosfernye ajerozoli, aktivnye vozdejstvija [In the collection: Questions of physics and clouds. Atmospheric aerosols, active effects]. In memory of N.O. Plaud. — Obninsk: VNIIGMI-MCD Publishing House, 2015. — P. 323–330. [in Russian]

4. Tai Y. Core/Shell Microstructure Induced Synergistic Effect for Efficient Water-Droplet Formation and Cloud-Seeding Application / Y. Tai, H. Liang, A. Zaki [et al.] // ACS Nano. — 2017. — Vol. 11, № 12. — P. 12318–12325.
5. Agrawal K. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes / K. Agrawal, S. Shimizu, L. Draushuk [et al.] // Nature Nanotech. — 2017. — 12. — P. 267-273. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.254>.
6. Pascal T.A. Entropy and the driving force for the filling of carbon nanotubes with water / T.A. Pascal, W.A. Goddard, Y. Jung // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2011. — 108(29). — 11794-8. — DOI: 10.1073/pnas.110807310
7. Shayeganfar F. First-Principles Study of Water Nanotubes Captured Inside Carbon/Boron Nitride Nanotubes / F. Shayeganfar, J. Beheshtian, R. Shahsavari // Langmuir. — 2018. — Vol. 34, № 37. — P. 11176-11187. — DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00856
8. Khuchunaev B.M. Jeksperimental'nye issledovaniya klasterov oksida aljuminija [Experimental studies of aluminum oxide clusters] / B.M. Khuchunaev, A.H. Budaev // Innovacionnye nauchnye issledovaniya v sovremennom mire. Sbornik nauchnyh statej po materialam XIII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii [Innovative scientific research in the modern world. Collection of scientific articles based on the materials of the XIII International Scientific and Practical Conference]. — Ufa, 2023. — P. 8–14. [in Russian]
9. Zalikhanov M.Ch. Jeksperimental'nye issledovaniya l'doobrazujushhih svojstv klasterov iz nanotrubok oksida aljuminija [Experimental studies of ice-forming properties of clusters of aluminum oxide nanotubes] / M.Ch. Zalianov, B.M. Huchunaev, S.O. Gekkieva [et al.] // Trudy Glavnoj geofizicheskoj observatorii im. A.I. Voejkova [Proceedings of the Main Geophysical Observatory named after A.I. Voeikov], — 2023. — № 609. — P. 120–131. [in Russian]
10. Xu P. Elastic microfibers for ice / P.Xu, B. Cui, Bu Wu [et al.] // Science. — 2021. — 373(6551). — P. 187-192. — DOI: 10.1126/science.abh3754