

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Костин Андрей Сергеевич**

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ  
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА  
ТИТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва - 2015

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Кольцова Элеонора Моисеевна**, заведующая  
кафедрой информационных компьютерных технологий  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический  
университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Носов Геннадий Алексеевич**, профессор кафедры  
информационных компьютерных технологий  
ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет информационных технологий,  
радиотехники и электроники»  
доктор технических наук, профессор  
**Матвейкин Валерий Григорьевич**, заведующий  
кафедрой «Информационные процессы и управление»  
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный  
технический университет»,

Ведущая организация: **ФГУП «Государственный ордена Трудового  
Красного Знамени научно-исследовательский  
институт химических реактивов и особо чистых  
химических веществ»**

Защита состоится «18» февраля 2016 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204. 03 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.03

А.В.Женса

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Задача создания наночастиц имеет исключительную важность для многих областей науки и техники. Материалы, созданные на основе нанотехнологий, обладают уникальными механическими, оптическими, каталитическими и другими свойствами. Это происходит благодаря тому, что размеры частиц, из которых они состоят, обеспечивают очень большое отношение поверхности к объему. Возрастающий вклад поверхностных явлений вызывает изменения в свойствах веществ. При производстве наночастиц требования к качеству продукта включают обычно не только ограничение предельного размера частиц, но и заданную степень полидисперсности материала. Это означает, что должны быть тщательно подобраны условия проведения синтеза.

Золь-гель технология является одним из наиболее перспективных методов массового получения наночастиц и материалов на их основе. Этот метод позволяет также гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц. Золь-гель технология не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты особой чистоты.

Ультрадисперсный диоксид титана находит широкое применение в технике волоконно-оптической связи, микроэлектронике, полупроводниковой, атомной, космической технике, в качестве катализатора многих окислительных процессов, а также как катализатор для топливных элементов. Для создания катализаторов топливных элементов требуется диоксид титана в форме анатаза с диапазоном размеров 15-40 нм (для обеспечения развитой каталитической поверхности). В качестве модельной системы для исследования закономерностей золь-гель процессов был выбран алкоксидный метод получения наночастиц диоксида титана. Для моделирования процесса получения наночастиц диоксида титана привлечены высокопроизводительные средства вычислительной техники.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП "Исследования и разработки комплекса России на 2007-2013 годы": ГК № 11.519.11:4004 "Разработка программно-информационного комплекса в области процессов химической технологии, водородной энергетики, наноиндустрии", в рамках ФЦНТП программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы": ГК № 16.513.11.3039 "Разработка методов создания и исследование наноструктурированных электрокаталитических систем, с уменьшенным

содержанием платины, при использовании новых типов носителей (нанотрубки, оксиды титана) и электродов тэ на их основе, оптимизированных путем моделирования процессов, с целью создания топливных элементов нового поколения, со сниженной стоимостью".

**Целью диссертационной работы** являлось определение оптимальных условий получения диоксида титана с заданными свойствами золь-гель методом для использования его в топливных элементах. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. проведение экспериментальных исследований по получению наночастиц диоксида титана, по исследованию механизмов агрегации;
2. на основе термодинамического подхода
  - а) обоснование возможности определения условий для получения наноразмерных частиц диоксида титана;
  - б) определение движущей силы агрегации;
  - в) определение термодинамического потока агрегации;
  - г) определение предельных размеров при агрегации;
3. построение полной математической модели золь-гель метода получения частиц диоксида титана, учитывающей физико-химическую сущность явлений, протекающих в данном процессе: гидролиз, два механизма агрегации, прогнозирующей распределение частиц по размерам при различных условиях ведения процесса (различных рН среды, температурах), при различных соотношениях компонентов, использующей аппарат механики гетерогенных сред, теорию ДЛФО;
4. для решения уравнений математической модели золь-гель метода получения диоксида титана создание алгоритма и программного комплекса, позволяющих провести ускорение расчета и рассчитывать кластеры с содержанием  $\sim 1000000$  атомов титана;
5. на основе разработанных алгоритмов и программного комплекса определение кинетических параметров математической модели, исследование механизма гидролиза, механизмов поликонденсации (агрегации) при различных соотношениях компонентов системы;
6. определение условий протекания процессов агрегации для получения наночастиц диоксида титана заданного размера для применения его в катализаторах топливных элементов;

7. проведение инженерного расчета по определению параметров реактора для получения диоксида титана для создания катализаторов топливных элементов, используемых в автомобильных двигателях, работающих на водородном топливе.

#### **Научная новизна.**

1. На основе термодинамического подхода получены аналитические зависимости для определения термодинамического потока и движущей силы агрегации.
2. Впервые использован термодинамический вариационный принцип минимума производства энтропии для определения предельного размера частиц при агрегации, который позволил теоретически обосновать возможность получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом.
3. На основе вариационного принципа минимума производства энтропии было показано, что при  $pH \in [1.64 - 2]$  можно получить устойчивую дисперсную фазу с радиусами частиц диоксида титана в диапазоне  $[7 \text{ нм} - 30 \text{ нм}]$ .
4. Впервые разработана математическая модель процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом, учитывающая сущность всех протекающих физико-химических явлений (гидролиз, поликонденсация по двум механизмам: OH-OR, OH-OH) с учетом функции распределения кластеров по радиусам, с учетом распределения кластеров по числу входящих в них структурных единиц (Ti, O, R, H).
5. На основе экспериментальных исследований и вычислительного эксперимента определены механизмы агрегации частиц диоксида титана, и выявлено преобладание механизма агрегации OH-OH над механизмом агрегации OH-OR.

#### **Практическая значимость.**

1. В результате экспериментальных исследований определены мольные соотношения компонентов и стабилизатор (азотная кислота) для получения наночастиц диоксида титана с радиусом 11-15 нм при температуре 20-25°C золь-гель методом, годных для применения в катодных катализаторах топливных элементов водородных двигателей с сниженным содержанием платины (в 2 раза меньше платины, чем в коммерческом катализаторе 40%Pt/C).
2. Разработана математическая модель золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана, позволяющая оценивать влияние мольного соотношения исходных компонентов и стабилизатора (азотной кислоты) на размер получаемых частиц.
3. Разработан программный комплекс, пригодный для моделирования процессов получения широкого класса оксидов золь-гель методом.

4. Результаты работы могут быть использованы для создания промышленно-технологического регламента на получение диоксида титана заданного размера.
5. Полученный диоксид титана использован для создания PtCoCr/MTiO<sub>2</sub> катализатора топливного элемента.
6. Проведен инженерный расчет параметров реактора для получения диоксида титана в количестве, необходимом для выпуска 1000 автомобилей в год, работающих на водородном топливе.

**Достоверность результатов** подтверждается использованием апробированных научных положений; корректным применением методов математического и компьютерного моделирования, принципов оптимизации, параллельного программирования; использованием фундаментальных закономерностей протекания процесса агрегации, теории ДЛФО и термодинамического подхода; сопоставлением результатов численных экспериментов с результатами экспериментальных исследований.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были изложены на конференции: VII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (Москва, 2011).

**Личный вклад автора.** Автором были произведены экспериментальные исследования по синтезу наночастиц диоксида титана. Он является разработчиком математической модели процесса агрегации наночастиц диоксида титана, математической модели золь-гель метода получения наночастиц диоксида титана. Автором были написаны алгоритмы и программы для расчетов, произведены все вычисления, интерпретированы и представлены полученные данные, сформулированы выводы, подготовлены материалы для публикации. Автор выступал на международных научных конференциях с докладом.

**На защиту выносятся.**

- Экспериментальные исследования процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом.
- Зависимости для термодинамических сил и потоков агрегации, полученные на основе термодинамического подхода.
- Соотношения для определения предельного размера при агрегации, полученные на основе принципа минимума производства энтропии.
- Математическая модель золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана, учитывающая физико-химическую сущность протекающих явлений:

реакцию гидролиза, механизмы агрегации и результаты вычислительного эксперимента.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, 2 тезиса докладов, 1 авторское свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5-и глав основного содержания, выводов по работе, списка литературы и приложений. Работа изложена на 169 страницах и включает 40 рисунков, 13 таблиц, список литературы из 96 наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации и практическая значимость направления работы.

**В первой главе** приведен обзор литературных источников. Рассмотрены физико-химические свойства диоксида титана. Описаны основные методы получения частиц диоксида титана в наноформе, современное состояние теории агрегативной устойчивости дисперсных систем. Проанализированы математические модели, описывающие механизмы образования и взаимодействия наночастиц диоксида титана. Анализ изученных данных показал перспективность и актуальность выбранного направления исследований.

**Во второй главе** описываются экспериментальные исследования по получению наночастиц диоксида титана золь-гель методом.

Для проведения синтеза наночастиц диоксида титана золь-гель методом готовились два раствора. Первый – раствор тетрабутоксититана в изопропиловом спирте в определенном мольном соотношении, второй – раствор стабилизатора или ПАВ (азотной кислоты, глицерина, натрия лаурилсульфата (ЛСН), винной кислоты, натросола (5% гидроксиэтилцеллюлозы), дехитона) в воде. Затем два раствора смешивали в реакторе с мешалкой (гомогенизатор, при скорости мешалки 5000 об/мин) и получали диоксид титана в реакционной среде. Процесс велся при комнатной температуре (20-25°C). Полученную дисперсию помещали в автоклав, где проводилась гидротермическая обработка. Затем частицы несколько раз промывали дистиллированной водой и спиртом, сушили при комнатной температуре (20-25°C).

Условия и результаты проведения экспериментальных исследований

№	pH	Наименование	Мольное соотношение компонентов	Размер частиц, нм
1	1.96	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:200:0.5	11
2	1.96	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:100:0.5	12
3	1.64	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:25:0.5	15
4	1.98	ТБОТ:iPrOH:H <sub>2</sub> O:HNO <sub>3</sub>	1:4:25:0.25	14

Определение размеров наночастиц диоксида титана проводили методами лазерной дифракции и динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии). В табл. 1 представлена часть результатов проведенных исследований по получению наночастиц диоксида титана золь-гель методом. Достижение размеров (радиусов) частиц в интервале 11 – 15 нм было получено только при использовании в качестве стабилизатора азотной кислоты с концентрацией в диапазоне 0.1 – 0.4 моль/л. В табл. 1 приняты следующие обозначения: ТБОТ – тетрабутоксититан, iPrOH – изопропиловый спирт, H<sub>2</sub>O – вода, HNO<sub>3</sub> – азотная кислота. При изменении концентрации электролита – азотной кислоты в диапазоне 0.1 – 0.4 моль/л размер (радиус) частиц диоксида титана находился в интервале 11 – 15 нм.

**В третьей главе** рассматривался процесс агрегации включений, который происходил в реакторе идеального смешения. Математическая модель такого процесса имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) d\mu - f(r) \int_0^\infty K(\mu, r) f(\mu) d\mu, \quad (1)$$

$$f(t = 0, r) = f^0(r),$$

где  $f(t, r)dr$  – число включений в единице объема с размерами от  $r$  до  $r + dr$ ;  $\mu$  – объем включений,  $t$  – время,  $K(r, \mu)$  – вероятность агрегации включений с объемами  $r$  и  $\mu$ ;  $K(r, \mu)$  – функция, которая называется константа агрегации;  $f^0(r)$  – функция распределения включений по размерам в начальный момент времени.

Производство энтропии для такой системы (1), в которой происходит процесс агрегации, было представлено в виде:

$$\sigma = \int_0^\infty \int_0^{r/2} J_{\text{ар}}(\mu, r - \mu) \frac{X_{\text{ар}}}{T} f(\mu) f(r - \mu) dr, \quad (2)$$

где  $J_{\text{ар}}(\mu, r - \mu)$  – термодинамический поток агрегации имеет вид (термодинамический поток и движущая сила агрегации были получены на основе

совместного использования аппаратов механики гетерогенных сред и термодинамики необратимых процессов):

$$J_{\text{ар}} = K(\mu, r - \mu)f(\mu)d\mu. \quad (3)$$

$X_{\text{ар}}$  – термодинамическая движущая сила агрегации, имеет вид:

$$X_{\text{ар}} = U_2 - U_1, \quad (4)$$

$$\text{где } U_2(\mu, r - \mu) = \rho_2^0 \left[ \mu \frac{(v_2(\mu) - v_2(r))^2}{2} + (r - \mu) \frac{(v_2(r - \mu) - v_2(r))^2}{2} \right] - \quad (5)$$

кинетическая энергия взаимодействия включений, направленная на преодоление энергетического барьера между включениями,  $\rho_2^0$  – плотность включений,  $v_2(r)$  – скорость движения частицы размера (объема)  $r$ ,

$$U_1 = U_e + U_m + U_s - \quad (6)$$

энергия взаимодействия включений, состоящая из трех составляющих:  $U_e$  – энергия электростатического отталкивания,  $U_m$  – энергия молекулярного притяжения,  $U_s$  – структурная составляющая. Эти составляющие вычислялись при помощи теории ДЛФО.

Для низких потенциалов поверхности частиц ( $\varphi_\delta < 25$  мВ) энергия электростатического отталкивания имеет вид:

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot \varphi_\delta^2 \cdot a \cdot \ln(1 + \exp(-\chi h)), \quad (7)$$

где  $a_1, a_2$  – радиусы взаимодействующих частиц,  $a = a_1 + a_2$  – сумма радиусов частиц,  $h$  – расстояние между частицами,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varphi_\delta$  – потенциал поверхности частицы,  $\chi$  – обратная дебаевская толщина ионной оболочки, которая рассчитывается по следующей формуле:

$$\chi = \sqrt{\frac{2F^2I}{\epsilon\epsilon_0RT^2}} \quad (8)$$

где  $I = \sum_i c_i^0 z_i^2$  – ионная сила раствора, выраженная по теории растворов электролитов Дебая – Хюккеля,  $c_i^0$  – концентрация электролита,  $z_i = z_{+i} + z_{-i}$  – сумма зарядов ионов электролита,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для высоких значений потенциала поверхности частиц ( $\varphi_\delta > 25$  мВ) используется формула:

$$U_e = 64\pi\epsilon\epsilon_0 y^2 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \exp(-\chi h), \quad (9)$$

где  $y = \tanh\left(\frac{ze\varphi_\delta}{4kT}\right)$ ,  $e$  – заряд электрона.

Энергия молекулярного притяжения записывается в виде:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h} + \frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h + 2a_1 a_2} + \ln \frac{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h + 2a_1 a_2} \right), \quad (10)$$

где  $A$  – константа Гамакера, для диоксида титана в форме анатаза  $A = 6 \cdot 10^{-20}$  Дж.

Структурная составляющая рассчитывается по формуле:

$$U_s = \pi a K_s l^2 \exp(-h/l), \quad (11)$$

где  $K_s$  и  $l$  – параметры,  $K_s \in [2 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2]$ ,  $l = 1 \text{ нм}$ .

Используя соотношение Онзагера, константу агрегации представили в виде:

$$K(\mu, r - \mu) = LX_{\text{ар}} = L(U_2 - U_1), \quad (12)$$

где  $L$  – феноменологический коэффициент.

На основании принципа минимума производства энтропии определены соотношения для определения предельного размера при агрегации частиц:

$$X_{\text{ар}} = U_2 - U_1 = 0 \text{ или } U_1 = U_2, \quad (13)$$

$$\frac{\partial X_{\text{ар}}}{\partial h} = \frac{\partial U_1}{\partial h} = 0. \quad (14)$$

Условие (14) отвечает достижению максимального значения энергии взаимодействия частиц  $U_1$  при их сближении на расстояние  $h_*$ . Условие (13) свидетельствует о том, что при достижении условия  $U_2 = \max U_1(h)$  движущая сила агрегации становится равной нулю, и система с наложенными на нее условиями (рН среды, концентрация электролита) приходит в стационарное состояние, и размер частиц не меняется со временем.

Предельными размерами частиц в процессе агрегации назвали те размеры, которые удовлетворяют условиям (13) и (14) для частиц с энергией их движения  $U_2$ , находящейся в интервале  $U_2 \in [10kT, 15kT]$ .

Фактор эффективности агрегации  $\Omega$  определялся как отношение энергии теплового броуновского движения ( $kT$ ) к максимальной энергии взаимодействия частиц ( $U_1(h_*)$ ):

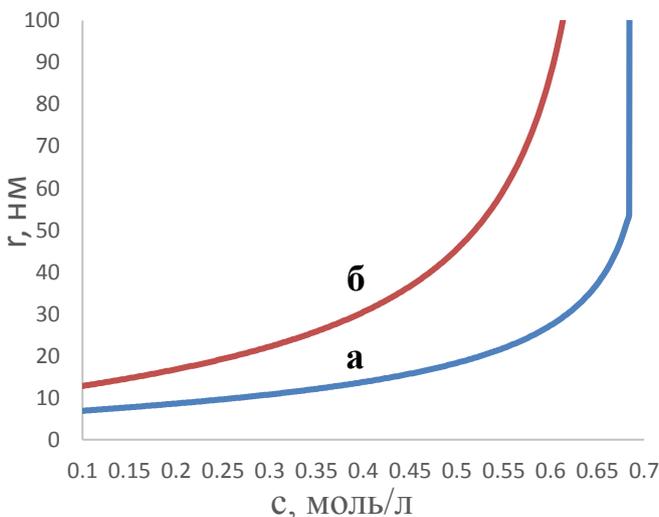
$$\Omega = \frac{kT}{U_1(h_*)}. \quad (15)$$


Рисунок 1. Зависимость предельных размеров частиц от концентрации электролита: а – барьер  $10kT$ , б – барьер  $15kT$  при  $\varphi_\delta = 90 \text{ мВ}$

Параметр  $K_s$  структурной составляющей (11) определялся из соответствия расчетных и экспериментальных данных по определению размеров частиц при соответствующих значениях рН и концентрации  $\text{HNO}_3$ . Из рис. 1 видно, что при концентрации  $c = 0.1$  моль/л размер (радиус) агрегативно устойчивых частиц лежит в интервале (6.9 – 12.8 нм); при  $c = 0.2$  моль/л в

интервале (8.6 – 16.8 нм); при  $c = 0.4$  моль/л в интервале (13.8 – 30.5 нм). При концентрации, превышающей пороговое значение  $c > 0.68$  моль/л, не возможно уже получить наноразмерные частицы, и возникают все условия для протекания быстрой агрегации. С увеличением концентрации электролита уменьшается толщина диффузного слоя и соответственно уменьшается сила отталкивания. Из соотношений (13) –(14) определялся диапазон, в котором находятся предельные размеры (радиусы) частиц диоксида титана при изменении: 1) концентрации электролита – азотной кислоты (рис. 1); 2) при изменении рН среды от 1 до 6.5 (рН= 6.5 – изоэлектрическая точка электрического потенциала поверхности); так при рН=2 диапазон составил (8.6 – 16.8 нм), при рН=5.25 – (27.6 – 76.8 нм), при рН=5.5 предельные размеры превышали 1000 нм – за счет уменьшения энергии электростатического отталкивания в области приближения к изоэлектрической точке.

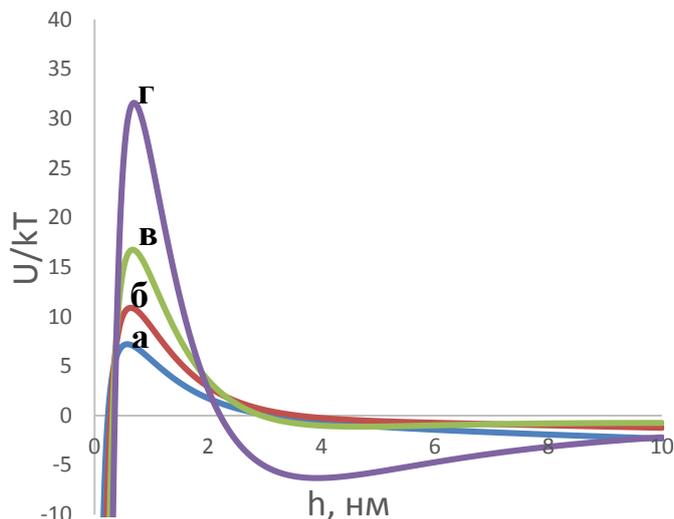


Рисунок 2. Зависимость энергии взаимодействия от расстояния между частицами радиуса: а – 5нм, б – 10 нм, в – 20 нм, г- 50 нм при рН=1.96 и  $c = 0.2$  моль/л

На рис. 2 представлены графики зависимости энергии взаимодействия  $U_1$  от расстояния между частицами  $h$  для частиц с радиусом 5, 10, 20, 50 нм при рН=1.96 для концентрации азотной кислоты  $c = 0.2$  моль/л, что соответствует условиям опыта №2 из табл. 1. Видно, что кривые имеют ярко выраженный максимум на расстояниях  $h \in [0.58 - 0.7 \text{ нм}]$ , и энергетические барьеры для частиц с размерами более 10 нм превышают  $10kT$ , что свидетельствует о высокой

агрегативной устойчивости этих частиц в данных условиях.

Таким образом, результаты экспериментальных и теоретических исследований показали, что при рН  $\in [1.64 - 2]$  при концентрации азотной кислоты в диапазоне  $c \in [0.1 - 0.4 \text{ моль/л}]$  возможно получить агрегативно устойчивые размеры (радиусы) частиц  $\text{TiO}_2$ , находящиеся в диапазоне (7 – 30 нм).

**В четвертой главе** описывается математическая модель процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом, позволяющая описать каким образом

происходят процессы агрегации. Для описания процесса использована модель, которая содержит информацию как о размерах и составе частиц, так и о кинетике процесса их образования. Условно называли “твердой фазой” все многообразие веществ, присутствующих в системе, которые в своем составе содержат атомы титана. Все частицы твердой фазы содержат структурные единицы четырех видов. Это атомы титана и кислорода, которые составляют основную часть твердой фазы, а также атомы водорода и алкильные группы, входящие в состав непрореагировавших (OR) и (OH) групп. Таким образом, состав и размер каждой частицы можно описать количеством этих структурных единиц. Функция распределения частиц по структурным единицам имеет вид:

$$f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R - \quad (16)$$

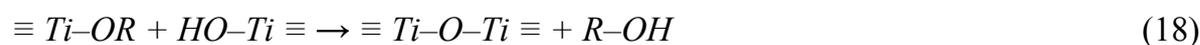
это число частиц в единице объема системы, которые состоят из  $N_T$  атомов титана,  $N_O$  атомов кислорода,  $N_H$  атомов водорода и  $N_R$  алкильных групп. Все множество таких частиц называли “фазой”.

Математическая модель учитывает сущность протекающих явлений: реакцию гидролиза и агрегацию по двум механизмам:

гидролиз:



механизм агрегации 1 (OR-OH):



механизм агрегации 2 (OH-OH):



Изменение массы каждой фазы во времени описывали следующими соотношениями:

приход в фазу по механизмам 1,2:

$$A_{1,2}^{\Pi} = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} K_{1,2} f(N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}) f(N_T^2, N_O^2, N_H^2, N_R^2) \cdot dN_T^{\mu} N_O^{\mu} N_H^{\mu} N_R^{\mu}, \quad (20)$$

уход из фазы по механизмам 1,2:

$$A_{1,2}^{\Upsilon} = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} K_{1,2} f(N_T, N_O, N_H, N_R) f(N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}) \cdot dN_T^{\mu} N_O^{\mu} N_H^{\mu} N_R^{\mu}; \quad (21)$$

приход в фазу за счет гидролиза:

$$A_3^{\Pi} = K_3 f(N_T, N_O, N_H - 1, N_R + 1) \cdot C_{H_2O}, \quad (22)$$

где  $C_{H_2O}$  – концентрация воды;

уход из фазы за счет гидролиза:

$$A_3^Y = K_3 f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot C_{H_2O}; \quad (23)$$

изменение числа частиц рассматриваемой фазы равно:

$$\frac{\partial f(N_T, N_O, N_H, N_R)}{\partial t} = A_1^{\Pi} - A_1^Y + A_2^{\Pi} - A_2^Y + A_3^{\Pi} - A_3^Y. \quad (24)$$

Здесь  $K_1$  – константа агрегации по механизму 1,  $K_2$  – константа агрегации по механизму 2,  $K_3$  – константа скорости реакции гидролиза.

Если фактор эффективности  $\Omega \geq 1$ , то агрегация быстрая и

$$K_1 = K_2 = K_6 = \frac{8}{3} \cdot \frac{kT}{\eta}, \quad (25)$$

где  $\eta$  – вязкость.

Если фактор эффективности  $\Omega < 1$ , то агрегация медленная и

$$K_1 = L_1 \frac{kT}{U_1(h_*)}, \quad K_2 = L_2 \frac{kT}{U_1(h_*)}, \quad (26)$$

где  $L_1, L_2$  – феноменологические коэффициенты, характеризующие скорости агрегации по механизмам 1,2, определяемые из совпадения расчетных и экспериментальных данных,  $h_*$  – расстояние, на котором функция  $U_1(h)$  достигает максимума.

Уравнения математической модели, представленной соотношениями (20) – (23), (25) – (26), уравнением баланса частиц (24), уравнениями изменения концентрации воды и спирта, обезразмеривались для повышения точности расчетов. На основе этой математической модели был построен алгоритм расчета функции распределения частиц во времени. Была найдена зависимость между количествами структурных составляющих получаемых частиц:

$$N_O = 3 \cdot N_T + 1, \quad (27)$$

$$N_H + N_R = 2 \cdot N_T + 2. \quad (28)$$

Выполнение данной зависимости было доказано при помощи метода математической индукции. Кроме использования этой зависимости, для оптимизации алгоритма, процесс был разделен на две стадии: в первой стадии происходил гидролиз и агрегации по двум механизмам, а во второй стадии гидролиз уже прекращался, и агрегация происходила только по механизму ОН-ОН. Это позволило увеличить максимальное число атомов титана, содержавшееся в частицах, до 1000000, и удалось рассчитывать процесс для частиц, радиус которых достигал 30 нм. Также для ускорения расчетов было применено параллельное программирование с использованием технологии OpenMP. Вычисления основных циклов разбивались на

несколько потоков, которые исполнялись параллельно на разных ядрах процессора, что позволило ускорить работу программы примерно в 5 раз.

Феноменологические коэффициенты  $L_1, L_2$  были определены (методом сканирования с относительной погрешностью 1.1%) из соотношения расчетных и экспериментальных данных (при соотношении компонентов [1:4:200:0.5] и среднем радиусе частиц 11 нм).

Вычислительный эксперимент проводился при изменении мольного соотношения компонентов [алкоксид]:[спирт]:[вода]:[кислота] = 1:x:y:z (где x=4, y меняется в диапазоне от 20 до 400, z - от 0 до 1). В зависимости от мольного соотношения компонентов [алкоксид]:[спирт]: [вода]:[кислота] менялись скорости гидролиза, поликонденсации, функция распределения частиц по радиусам, средний радиус частиц.

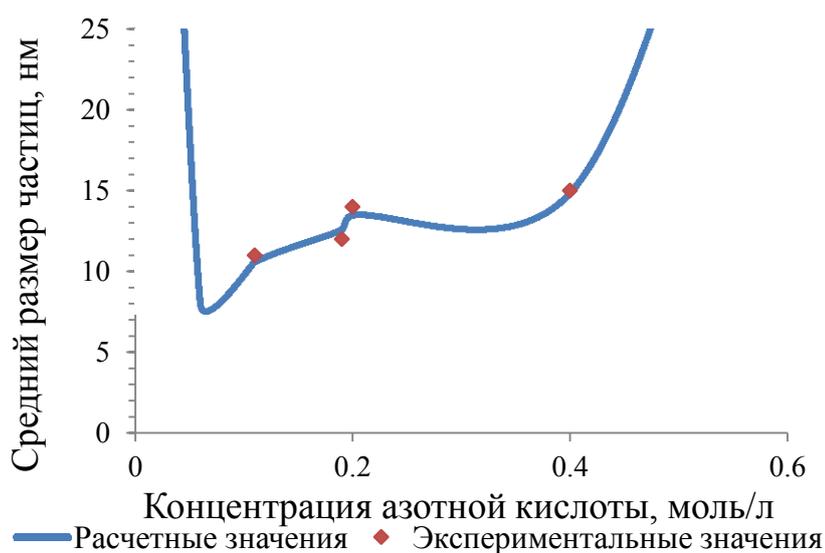


Рисунок 3. Зависимость среднего радиуса частиц от концентрации азотной кислоты

Результаты расчетов радиуса частиц в зависимости от соотношения компонентов представлены на рис. 3. Показано, что лучшее соответствие заданному радиусу наночастиц диоксида титана (14-15 нм) наблюдается при мольных соотношениях компонентов [1:4:25:0.25] и [1:4:25:0.5]. Показано, что при концентрации азотной кислоты

от 0.2 до 0.4 моль/л в золь-гель процессе синтезируются наночастицы с радиусами 14-15 нм. Увеличение количества воды (мольное соотношение [алкоксид]:[спирт]:[вода]:[азотная кислота] = [1:4:400:0.5]) приводит к значительному уменьшению скорости агрегации и, следовательно, к уменьшению размера.

На рис. 4-5 представлены графики изменения относительных скоростей процессов гидролиза и агрегации по двум механизмам при мольных соотношениях [1:4:25:0.25], [1:4:400:0.5].

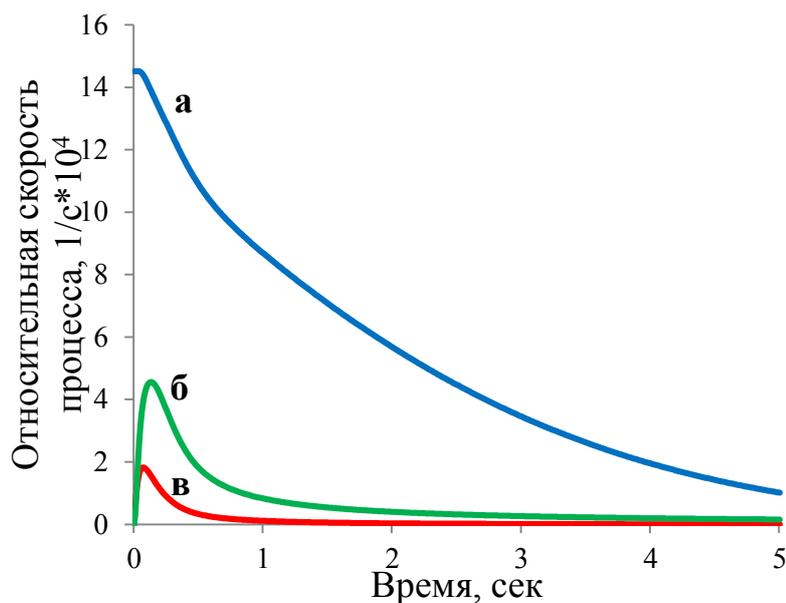


Рисунок 4. Скорости процессов гидролиза и агрегации. а – гидролиз; б – агрегация по механизму ОН-ОН; в – агрегация по механизму ОР-ОН при мольном соотношении [1:4:25:0.25]

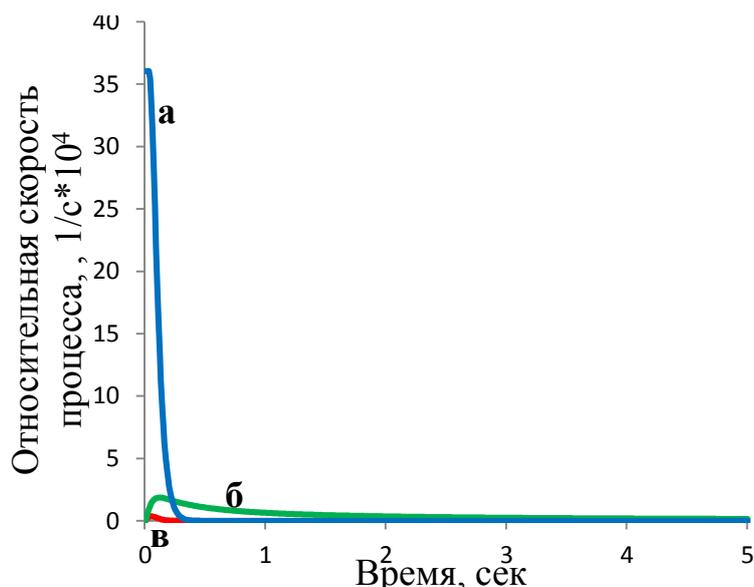


Рисунок 5. Скорости процессов гидролиза и агрегации. а – гидролиз; б – агрегация по механизму 2; в – агрегация по механизму 1 при мольном соотношении [1:4:400:0.5]

Из рис. 4 видно, что скорость агрегации по механизму ОР-ОН ниже, чем скорость агрегации по механизму ОН-ОН, а также скорость гидролиза превышает скорости агрегации, что соответствует данным, приведенным в литературе.

При избытке воды гидролиз проходил менее чем за 0.5 сек, а его скорость намного превышала скорости агрегации. После прохождения гидролиза агрегация частиц по механизму ОР-ОН не происходила, и агрегация осуществлялась только по механизму ОН-ОН. В этом случае преобладание механизма ОН-ОН было более значительным, чем в предыдущем.

Для различных мольных соотношений компонентов были построены графики: 1) функции распределения частиц по размерам, 2) изменения

средних размеров во времени. Выявлено влияние содержания воды на вид функции распределения по размерам, что связано с преобладающим влиянием механизма гидролиза на вид функции распределения. На рис. 6 представлены графики распределения частиц по радиусам при мольном соотношении компонентов

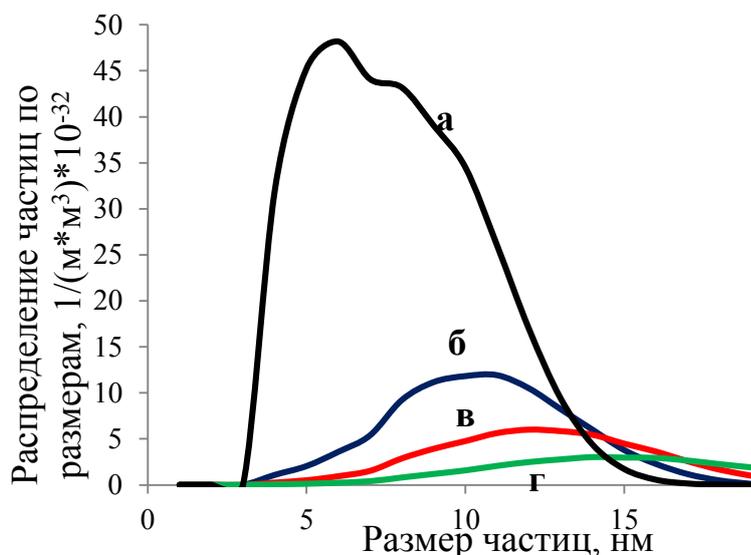


Рисунок 6. Распределение частиц диоксида титана по радиусам: а –  $t = 1$  сек; б –  $t = 5$  сек; в –  $t = 10$  сек; г –  $t = 20$  сек при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.25]

[1:4:25:0.25] в различные моменты протекания золь-гель процесса, характеризующие увеличение размера частиц и уменьшение их количества за счет протекающих механизмов агрегации. Таким образом, на основе проведенного вычислительного эксперимента, выяснена роль механизмов гидролиза и агрегации при различных мольных соотношениях

компонентов и показано, что диапазон концентраций азотной кислоты (0.2 – 0.4 моль/л) обеспечивает получение наночастиц диоксида титана со средними радиусами 14 -15 нм.

**В пятой главе** описываются исследования по применению полученных наночастиц диоксида титана при создании катализаторов для топливных элементов, проведенные сотрудниками Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина. Диоксид титана применялся для синтеза катализатора топливного элемента с пониженным вдвое содержанием платины (по сравнению с коммерческим 40%Pt/C).

Катализаторы были испытаны в составе активного слоя катода мембранно-электродного блока водородно-кислородного топливного элемента, и были получены разрядные характеристики, не уступающие характеристикам коммерческого Pt/C катализатора (табл. 2).

Таблица 2.

Характеристики водородо-воздушных ТЭ в зависимости от типа катодного катализатора.

МЭБ площадью  $25 \text{ см}^2$ ,  $65 \text{ }^\circ\text{C}$

Катализатор	Содержание Pt, мг/см <sup>2</sup>	$I_{U=0.65}$ , А/см <sup>2</sup>	$I_{U=0.65}$ , А/Γ <sub>Pt</sub>	$P_{\text{max}}$ , мВ/см <sup>2</sup>
40 масс.% Pt/C (E-ТЕК)	0.4	0.38	950	420
PtCoCr/MTiO <sub>2</sub> + 10% XC72 (от массы AC)	0.2	0.62	3100	425

Проведен инженерный расчет реактора для получения наночастиц диоксида титана для топливных элементов с пониженным содержанием платины при замене 1000 автомобилей в год с двигателем внутреннего сгорания на водородные двигатели.

## ВЫВОДЫ

1. На основе термодинамического подхода получены: структура движущей силы агрегации, термодинамический поток агрегации, аналитическая зависимость для константы агрегации (отражающая физико-химическую сущность явления агрегации).
2. Термодинамический подход с использованием принципа минимума производства энтропии позволил доказать, что при  $pH \in [1.64 - 2]$ , температуре 293 К, концентрации азотной кислоты  $c \in [0.1 - 0.4 \text{ моль/л}]$  имеется возможность получать наноразмерные частицы диоксида титана в диапазоне [7 нм – 30 нм], а также определить порог быстрой агрегации, равный значению 0.68 моль/л (т.е. показана невозможность получения наноразмерных частиц при концентрации электролита больше 0.68 моль/л).
3. Разработана математическая модель золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана, учитывающая физико-химическую сущность протекающих явлений: реакцию гидролиза, механизмы агрегации (характеризующие взаимодействие групп OH-OH и OR-OR в частицах).
4. Для оптимизации расчетов уравнений математической модели были построены оптимальные алгоритмы (позволившие рассчитывать кластеры с большим содержанием атомов титана  $\sim 1000000$ ) и разработан программный комплекс.
5. На основе математической модели проведен вычислительный эксперимент, позволивший выяснить механизмы гидролиза, поликонденсации, выявить их роль при различных мольных соотношениях компонентов.
6. Показано, что при мольных соотношениях компонентов [1:4:25:0.25] и [1:4:25:0.5] вид распределения частиц по размерам отражает конкуренцию механизмов гидролиза и поликонденсации (агрегации), а при мольном соотношении [1:4:400:0.5] вид функции определяется в основном механизмом гидролиза.
7. Показано, что механизм поликонденсации OH-OH является преобладающим над механизмом OR-OH.
8. На основе проведенных экспериментальных исследований и проведенного вычислительного эксперимента с использованием математической модели золь-гель

процесса получения диоксида титана найдены мольные соотношения компонентов (тетрабутоксититан : изопропиловый спирт : вода : азотная кислота): [1:4:25:0.25] и [1:4:25:0.5], позволившие при температуре 293 К получить наноразмерные частицы диоксида титана, находящиеся в интервале размеров (радиусов частиц) 14 – 15 нм, для использования этих частиц при приготовлении катодных катализаторов для водородных топливных элементов.

9. Проведен инженерный расчет параметров реактора для получения диоксида титана в количестве, необходимом для выпуска 1000 автомобилей в год, работающих на водородном топливе.

### **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // *Фундаментальные исследования*, 2012. № 6. С. 647-651.

2. Костин А.С., Кольцова Э.М. Математическое моделирование и экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана // *Фундаментальные исследования*, 2012. № 9. С. 381-387.

3. Костин А.С., Филиппова Е.Б., Кольцова Э.М. Влияние структурной составляющей расклинивающего давления на агрегативную устойчивость наночастиц диоксида титана, получаемого золь-гель методом // *Известия МГТУ «МАМИ»*, 2015. Т. 3. №2(24). С. 37-42.

4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616389. Программное обеспечение для моделирования процесса получения наночастиц диоксида титана // Кольцова Э.М., Костин А.С., 2011.

5. Костин А.С., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц оксида титана // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXV, № 1 (117)*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 37-39.

6. Костин А.С., Кольцова Э.М. Математическое моделирование золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXV, № 1 (117)*. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 40-43.