

На правах рукописи

**Лебедев Игорь Витальевич**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И  
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНИЙ-  
РЕЗОРЦИНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ И  
КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Москва – 2018**

Работа выполнена на кафедре кибернетики химико-технологических процессов Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Меньшутина Наталья Васильевна**  
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
руководитель Международного учебно-научного центра трансфера фармацевтических и биотехнологий

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор  
**Лабутин Александр Николаевич**  
Ивановский государственный химико-технологический университет  
заведующий кафедрой технической кибернетики и автоматике

доктор технических наук, профессор  
**Тихомиров Сергей Германович**  
Воронежский государственный университет инженерных технологий  
профессор кафедры информационных и управляющих систем

Ведущая организация: Казанский национальный исследовательский технологический университет

Защита состоится «27» декабря 2018 года в 14.00 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.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.03

А.В. Женса

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** На сегодняшний день актуальной и приоритетной задачей является создание новых функциональных композиционных материалов с набором заданных свойств, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности. Кроме того, все более актуальной становится проблема загрязнения окружающей среды, поэтому процесс получения данных материалов должен соответствовать современным требованиям "зеленой" химии. На сегодняшний день не существует четкого понимания взаимосвязи между структурой, химическим составом, условиями получения, физическими свойствами и структурными характеристиками функциональных композиционных материалов, поэтому задача получения новых функциональных композиционных материалов всегда связана с необходимостью проведения большого количества экспериментальных исследований, что ведет к большому количеству затрат финансовых и трудовых ресурсов. Современные аппаратные и программные средства и подходы к моделированию дают возможность получения адекватных модельных структур функциональных композиционных материалов и прогнозирования их свойств на различных уровнях (нано-, микро- и мезоуровне). Разработка математических и компьютерных моделей, способных прогнозировать свойства и характеристики функциональных композиционных материалов позволит резко сократить объем экспериментальных исследований и, как следствие, значительно ускорит и удешевит процесс разработки новых функциональных композиционных материалов. Данная работа посвящена разработке процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей (КРФ) и получаемых из них пиролизом кремний-углеродных (КУ) аэрогелей, развитию моделей структур и свойств этих аэрогелей, с целью дальнейшего использования аэрогелей в качестве теплоизоляционных и сорбционных материалов.

Работа выполнена в рамках Государственного Контракта № 14.583.21.0014 «Улучшенные функционализированные кремневые аэрогели и полученные на их основе углеродные композиты: экспериментальные исследования и численное моделирование» 2016-2018г.

**Цель работы** – разработка процессов получения кремний-резорцинол-формальдегидных (КРФ) и кремний-углеродных (КУ) аэрогелей с заданными характеристиками на основании результатов моделирования их структур и свойств.

Для достижения заданной цели необходимо решить следующие научно-технические задачи:

1. Разработка процессов получения КРФ и КУ аэрогелей.
2. Исследование влияния параметров отдельных технологических стадий на структуру и свойства КРФ и КУ аэрогелей.
3. Моделирование структур КРФ аэрогелей с использованием клеточно-автоматных моделей на основе метода перекрывающихся пор и метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (Diffusion-limited cluster aggregation, DLCA), моделирование структур КУ аэрогелей.
4. Создание моделей и алгоритмов, проверка адекватности, проведение

вычислительных экспериментов, позволяющих анализировать теплопроводность и механические свойства в зависимости от структуры КРФ и КУ аэрогелей.

5. Исследование возможности применения разработанных моделей для получения аэрогелей с заданными свойствами.

**Научная новизна.** Разработан процесс получения КРФ аэрогелей, изучено влияние технологических параметров, в частности, разбавления, соотношения компонентов и температуры старения на формирование структуры КРФ аэрогелей и их вторичных кластеров, подобраны параметры ведения процессов гелирования, сверхкритической сушки.

Изучен процесс пиролиза КРФ аэрогелей и его влияние на структуру КУ аэрогелей, а также сделаны рекомендации по оптимальному выбору температурного режима пиролиза.

Разработаны оригинальные клеточно-автоматные модели для генерации структур гибридных КРФ аэрогелей на основе метода ограниченной диффузией кластер-кластерной агрегации и метода перекрывающихся пор, отличающиеся от ранее существующих моделей тем, что при моделировании учитывается наличие вторичных кластеров различного размера для органической и неорганической составляющих, что более полно соответствует реальной физико-химической природе гибридных аэрогелей и позволяет использовать эти модельные структуры как на нано-, так и на мезоуровне в дальнейших расчетах теплопроводности, механических свойств, заменяя натуральный эксперимент вычислительным.

Разработана оригинальная клеточно-автоматная модель для генерации структур КУ аэрогелей, в которой использованы данные по структуре КРФ аэрогелей и алгоритм удаления резорцинол-формальдегидной составляющей вдоль границы "вещество-пора" с вероятностью, рассчитанной по построенной эмпирической зависимости, что позволяет отразить процесс замены кластера одного вещества на неравноценный кластер другого вещества (процесс пиролиза) с изменением характера распределения пор по размерам.

Проанализированы зависимости теплопроводности и механических свойств от структуры и состава аэрогелей на основании вычислительного эксперимента по оригинальным клеточно-автоматным моделям для прогнозирования теплопроводности и механических свойств (модуля Юнга), позволяющим учитывать гетерогенную структуру аэрогеля, состоящую из пор, наполненных воздухом, и твердого каркаса органической и неорганической составляющих и их физико-механических свойств.

### **Практическая ценность.**

Разработаны лабораторные методики по получению КРФ и КУ аэрогелей и отдельные главы лабораторного регламента по получению КРФ аэрогелей, включая принципиальную технологическую схему процесса.

Создан комплекс программ для проведения вычислительных экспериментов, который включает в себя следующие модули: 1) модуль генерации пористых структур КРФ аэрогелей с помощью двух моделей: модель на основе метода перекрывающихся

пор и метода DLCA; 2) модуль генерации пористых структур КУ аэрогелей; 3) модуль расчета теплопроводности; 4) модуль расчета механических свойств.

#### **Методология и методы исследования**

Для достижения целей диссертационной работы были использованы следующие методы и подходы: вероятностно-статистические методы моделирования, компьютерное моделирование с использованием клеточно-автоматного подхода. Аналитические методы исследования: азотная порометрия для определения удельной площади поверхности материалов и их распределения пор по размерам, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, гелиевая пикнометрия для определения истинной плотности, одноосное сжатие.

**Достоверность результатов** обеспечивается большой выборкой экспериментальных исследований структур КРФ и КУ аэрогелей с использованием общепринятых аналитических методов и современного оборудования; тестированием предлагаемых в работе моделей и алгоритмов на ряде модельных задач; проверкой адекватности разработанных моделей сопоставлением с экспериментальными данными.

**Апробация.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на IX Научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (с международным участием) (Сочи, Адлер, Россия, 9-14 октября 2017), 18 International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018 (Albena, Bulgaria, 30 June - 9 July, 2018), Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных "Химическая технология функциональных наноматериалов" (Москва, Россия, 30 ноября - 1 октября 2017), Биотехнологии в комплексном развитии регионов (Москва, Россия, 15-17 марта 2016), Российско-швейцарский семинар "От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей" (Москва, Россия, 26-27 мая 2016), VIII Научно-практическая конференция с международным участием "Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации" (с международным участием) (Зеленоградск, Калининградская обл., Россия, 14-19 сентября 2015).

**Личный вклад автора.** Автор принимал непосредственное участие в проведении экспериментальных исследований, разработке лабораторных методик и глав лабораторного регламента, построении моделей алгоритмов, написании программ, разработке и планировании вычислительных экспериментов, проверке адекватности, обработке полученных результатов. Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формулировал выводы, готовил материалы для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных научных мероприятиях.

#### **На защиту выносятся.**

Процесс получения КРФ аэрогелей путем совместного гидролиза органического и неорганического зольей.

Исследование влияния условий проведения золь-гель процесса на структуру и

свойства КРФ аэрогелей и процесса пиролиза на характеристики КУ аэрогелей.

Модели и алгоритмы генерации двухмерных и трехмерных структур КРФ аэрогелей на основе методов перекрывающихся пор и DLCA, разработанные с использованием клеточно-автоматного подхода.

Модель процесса пиролиза КРФ аэрогелей, разработанная с использованием клеточно-автоматного подхода, позволяющая получить структуры КУ аэрогелей.

Клеточно-автоматные модели и алгоритмы, которые позволяют прогнозировать теплопроводность и механические свойства КРФ и КУ аэрогелей с учетом структуры образца.

Результаты вычислительного эксперимента по генерации структур различных КРФ и КУ аэрогелей, по прогнозированию их свойств (теплопроводности, механических свойств) и выявлению зависимости этих свойств от структуры.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 6 работ в ведущих рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией.

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 156 наименований. Общий объём составляет 253 страницы печатного текста, включая 12 таблиц и 84 рисунка.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** отражена и обоснована актуальность поставленной задачи.

**В первой главе** проведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены основные характеристики и свойства гибридных КРФ и КУ аэрогелей. Рассмотрены процессы получения гибридных КРФ аэрогелей и КУ аэрогелей. Рассмотрены методы моделирования пористых структур на различных уровнях: нано- и мезоуровнях. Рассмотрены методы моделирования свойств пористых структур: теплопроводности, механических свойств. На основании обзора литературы были поставлены основные цели и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** приведены результаты экспериментальных и аналитических исследований. Объектами исследований в данной работе являлись КРФ-аэрогели и полученные на их основе КУ аэрогели. Экспериментальные исследования можно разделить на: получение КРФ гелей совместным формированием органического и неорганического золь; сверхкритическая сушка КРФ гелей с целью получения КРФ аэрогелей; пиролиз КРФ аэрогелей с целью получения КУ аэрогелей.

В качестве прекурсоров были выбраны алкоксисиланы (тетраэтоксисилан – ТЭОС, метилтриметоксисилан – МТМС, аминоэтиламинопропилтриметоксисилан – АЭАПТМС) и резорцинол (Р). В смесь золь вводили формальдегид (Ф), который является сшивающим агентом для молекул резорцинола. АЭАПТМС имеет в своей структуре два азота, что обеспечивает ему большую реакционную способность, по сравнению с ТЭОС и МТМС, а также возможность проведения реакции в отсутствие щелочного катализатора. В то же время АЭАПТМС может связываться не только с собственными молекулами и молекулами ТЭОС и МТМС, но и с резорцинолом, как показано на рисунке 1.

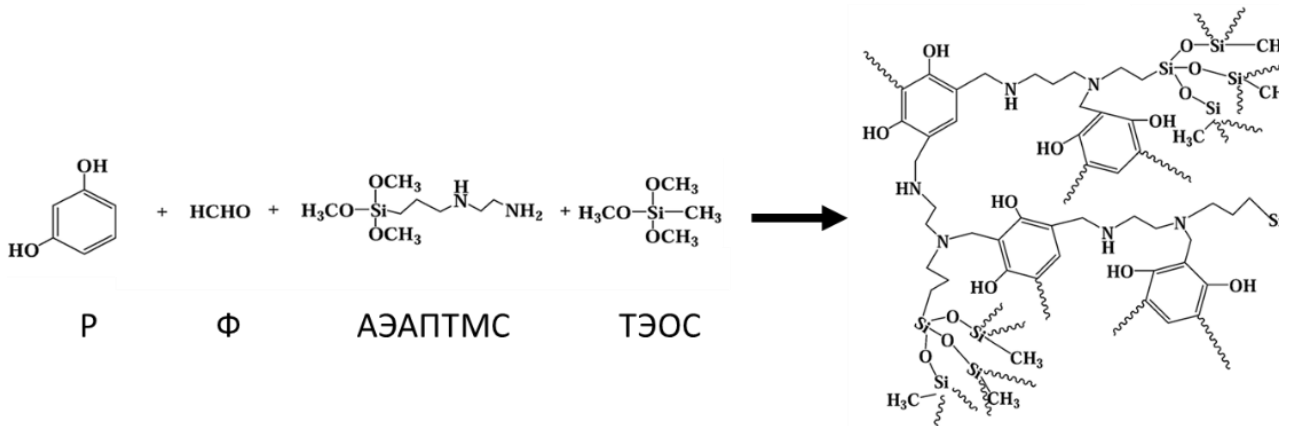


Рисунок 1 – Реакция формирования структуры КРФ гелей

В качестве растворителей были выбраны этиловый спирт (ЭС) и ацетон (А), концентрация которых относительно остальных компонент реакционной среды варьировалась. В таблице 1 приведены основные соотношения реагентов.

Таблица 1 – Мольные соотношения реагентов

Образец	1	2	3	Образец	4	5	6
Р/Ф:Р/МТМС:Р/АЭАПТМС		0,11:0,50:0,82		Р/Ф:Р/ТЭОС:Р/АЭАПТМС		0,16:0,54:3,71	
Р/ЭС	0,020	0,035	0,043	Р/А	0,12	0,09	0,07

На рисунке 2 приведены технологические схемы получения КРФ аэрогелей без термообработки (старение при 24 °С) и с термообработкой (старение при 60 °С).

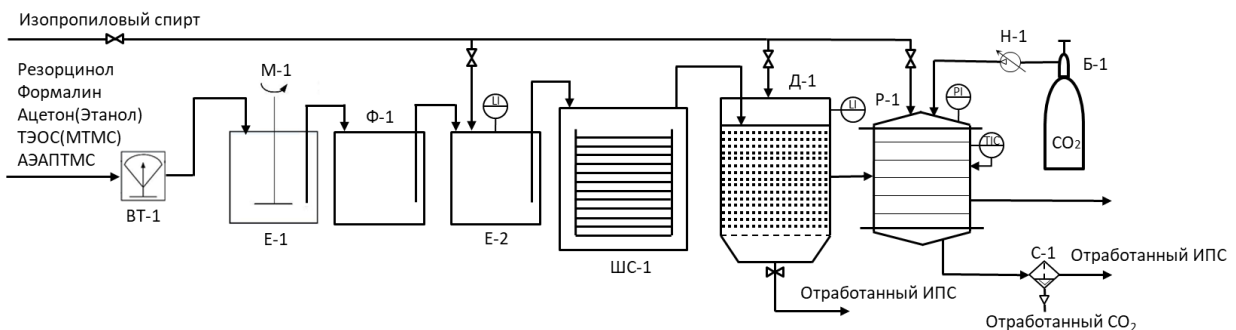
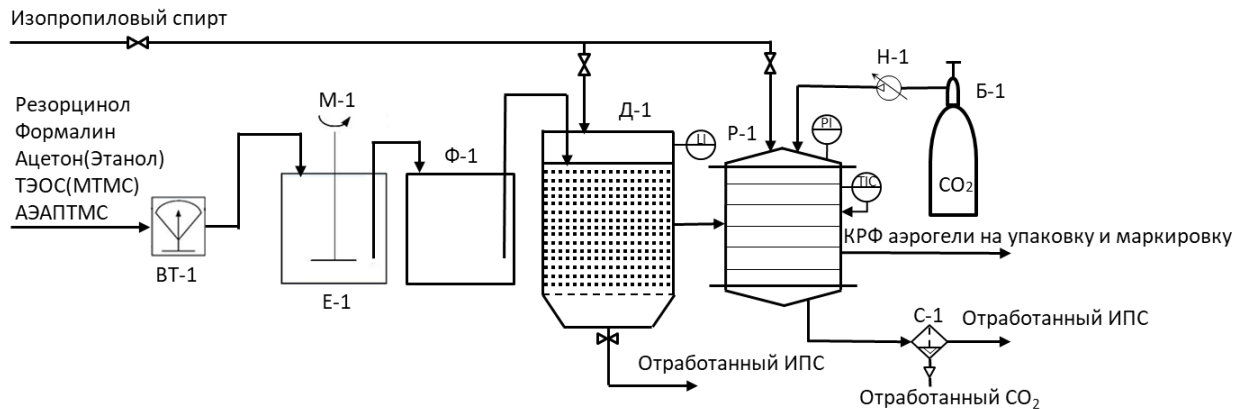


Рисунок 2 – Технологические схемы получения КРФ аэрогелей без термообработки (а) и с термообработкой (б)

При наработке образцов резорцинол растворяли. Далее в полученный раствор при перемешивании вводили алкоксисиланы и формальдегид. Реакционную смесь разливали по формам, которые герметично закрывали и оставляли на сутки для завершения реакции гелирования. Далее образцы промывали изопропиловым спиртом (ИС) и старили в сухожаровом шкафу при 24 или 60 °С.

Полученные образцы КРФ гелей сушили методом сверхкритической сушки при температуре 50 °С и давлении от 100 до 120 атм в течение 5 часов.

После сверхкритической сушки образцы подвергали пиролизу в атмосфере азота при температуре 700 или 950 °С с получением КУ аэрогелей в течение 12 часов.

Было наработано 72 образца КРФ аэрогелей и 72 образца КУ аэрогелей (всего 144 экспериментальных образца), для которых были проведены аналитические исследования.

Результаты азотной порометрии, измерений истинной и кажущихся плотностей, теплопроводности и механических свойств для 3 образцов полученных материалов (КРФ и КУ аэрогелей) приведены в таблице 2.

Объемы пор, полученных на основании обработки данных азотной порометрии и гелиевой пикнометрии, имеют значимое различие (например, для образца 3  $V_{\text{пик.}} = 4,73 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{\text{аз.пор.}} = 1,14 \text{ см}^3/\text{г}$ ), что позволило предположить наличие макропор в структуре образца, которые в случае азотной порометрии лежат вне диапазона измерений прибора.

На основании полученных данных было выдвинуто предположение о механизме формирования структуры КРФ аэрогеля в зависимости от степени разбавления системы растворителем. Структуры исследуемых аэрогелей представляют из себя кластеры, состоящие из первичных глобул, которые, в свою очередь, образуют вторичные кластеры большего размера. Установлено, что уменьшение доли растворителя при получении КРФ аэрогелей ведет к увеличению среднего диаметра и общего объема мезопор, к уменьшению объема макропор и смещению дифференциальной кривой распределения микро- и мезопор по размерам в область больших диаметров пор, как это показано на рисунке 3а.

Таблица 2 – Результаты аналитических исследований

Образцы	КРФ аэрогели			КУ аэрогели		
	1	2	3	1	2	3
$\rho_{\text{каж.}}/\text{г}/\text{см}^3$	0,11	0,17	0,21	0,15	0,24	0,29
$\rho_{\text{ист.}}/\text{г}/\text{см}^3$	1,46	1,34	1,33	1,94	1,86	1,81
$\lambda, \text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$	0,028	0,024	0,026	0,031	0,031	0,033
E, МПа	1,05	1,47	1,60	-	-	-

Пиролиз образцов также значимо влияет на их внутреннюю структуру: происходит значимое изменение характеристик объектов исследований, в том числе и появление крупных мезопор, а в некоторых случаях – увеличение доли микропор (рисунок 3б).

Можно предположить, что при пиролизе удаление вещества происходит со всей доступной поверхности образца (внешняя поверхность и поверхность пор), что



приводит к расширению объема имеющихся пор, их слиянию за счет разрушения перегородок и формированию новых пор вдоль поверхности.

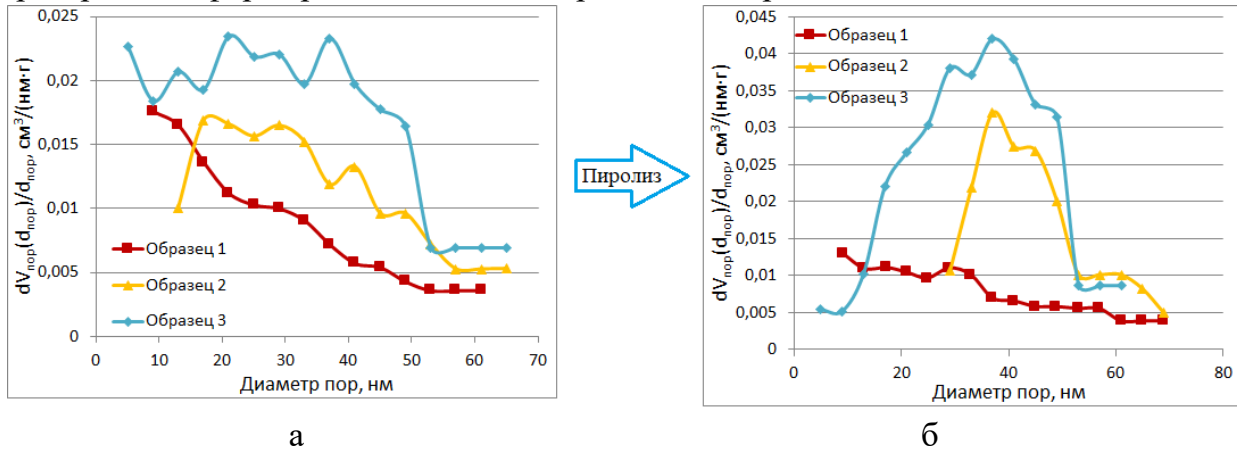


Рисунок 3 – Дифференциальная кривая распределения пор по размерам (а - КРФ аэрогели, б - КУ аэрогели, полученные пиролизом из КРФ аэрогелей)

Результаты исследований были использованы в допущениях к математическим моделям и в рамках проверки адекватности моделей. На основании приведенных экспериментальных исследований были разработаны модели на основе методов перекрывающихся пор и кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA).

**В третьей главе** приведено описание и алгоритмы работы созданных клеточно-автоматных моделей генерации структур КРФ аэрогелей: модель перекрывающихся пор и модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA).

Модель перекрывающихся пор является оригинальной и предполагает размещение в заданном объеме вещества пор, количество и диаметр которых определяется из экспериментально полученного распределения пор по размерам, при этом расстояния между центрами пор не могут быть меньше определенной доли от суммы их радиусов  $\psi \in [0, 1]$ . Поры задаются случайным набором координат их центров. После того, как все поры будут размещены, оставшееся свободное пространство случайным образом помечается как "органическое вещество" (резорцинол-формальдегид) или "неорганическое вещество" (кремний) в соответствии с известным соотношением компонентов в экспериментальном образце.

Были созданы модельные структуры, соответствующие наработанным 72 образцам.

Кроме модели перекрывающихся пор для генерации модельных структур КРФ аэрогелей была разработана модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией.

Модель на основе метода кластер-кластерной агрегации, ограниченной диффузией (DLCA).

С помощью разработанной модели были созданы модельные структуры, соответствующие наработанным 72 образцам. На рисунке 4 приведены модельные структуры, соответствующие образцам 1-3 (таблица 1, таблица 2).

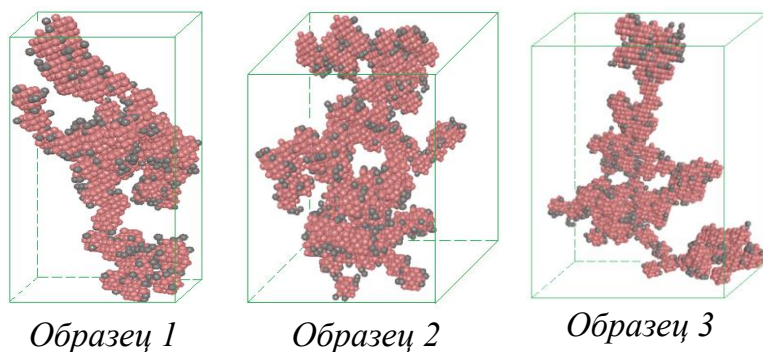


Рисунок 4 – Модельные структуры образцов 1-3 КРФ аэрогелей, полученные методом DLCA (красный – «органическое вещество, серый – «неорганическое вещество»)

Адекватность модельных структур, сгенерированных с помощью модели на основе метода DLCA, проверялась по двум параметрам: площади удельной поверхности и распределению пор по размерам. Для модели на основе метода

перекрывающихся пор проверка проводилась только по площади удельной поверхности, т.к. для данной модели распределение пор по размерам является входным параметром. Для вычисления данных параметров в модельных структурах были использованы алгоритмы, разработанные к. ф.-м. н. Колнооченко А.В. в его диссертационной работе.

На рисунке 5 представлены дифференциальные кривые распределения пор по размерам экспериментальных и модельных образцов, полученных с помощью модели на основе метода DLCA.

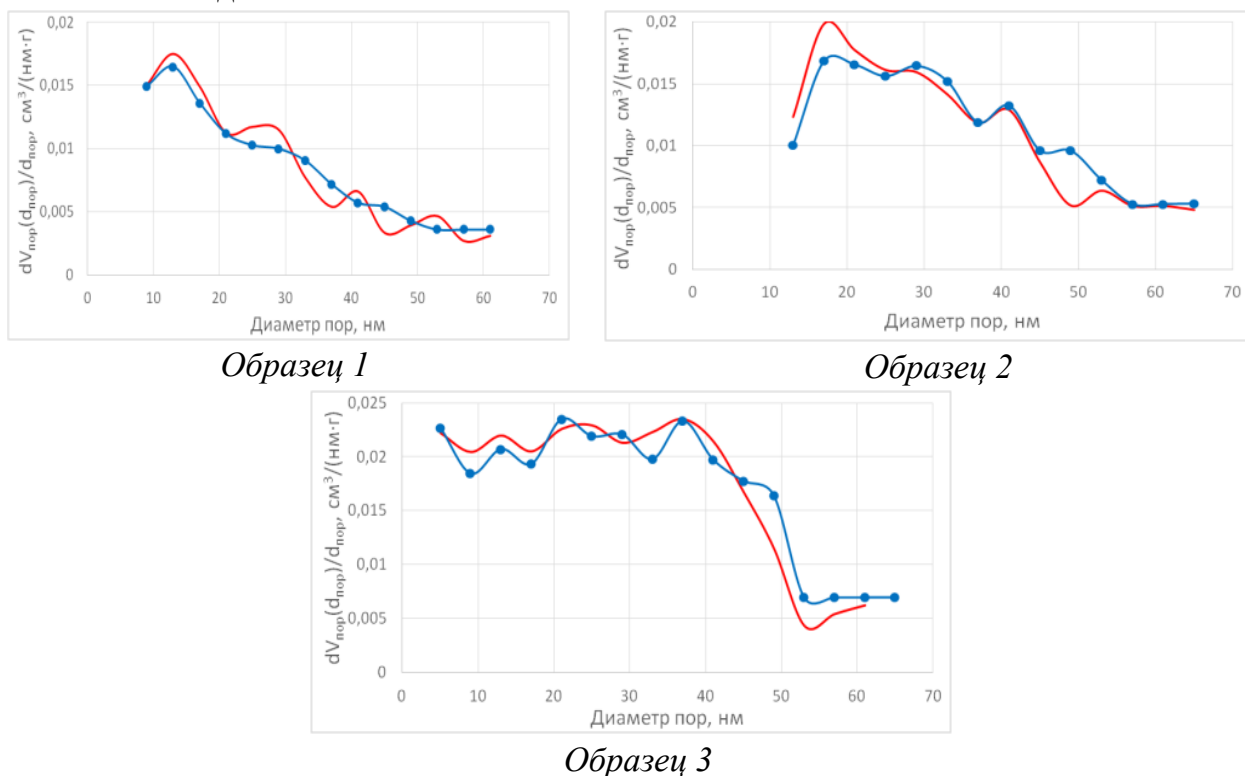


Рисунок 5 – Дифференциальные кривые распределения пор по размерам экспериментальных образцов КРФ аэрогелей и соответствующих им модельных структур, полученных методом DLCA ( —●— эксперимент, — модель )

На дифференциальной кривой по оси абсцисс отложен диаметр пор, а по оси ординат - изменение объема пор на единицу изменения диаметра пор.

Для оценки отклонения экспериментальных величин от расчетных здесь и далее была использована средняя относительная ошибка:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{(x_i^{\text{расч}} - x_i^{\text{эксп}})}{x_i^{\text{эксп}}} \cdot 100\%$$

где  $x_i^{\text{расч}}$  - расчетное  $i$ -е значение величины,  $x_i^{\text{эксп}}$  - экспериментальное  $i$ -е значение величины,  $n$  - количество значений.

В таблице 3 приведены значения средней относительной ошибки для каждой пары дифференциальных кривых распределения пор по размерам (экспериментальных и полученных с помощью метода DLCA -  $\bar{\varepsilon}_{dlca}$ ) и сравнение значений удельной площади поверхности экспериментальных и модельных структур.

Результаты вычислительных экспериментов показали, что модель перекрывающихся пор дает более адекватную структуру КРФ аэрогеля, однако DLCA требует меньше входных данных для работы.

Таблица 3 – Сравнение распределения пор по размерам и удельной площади поверхности экспериментальных образцов и модельных структур

№ образца	$\bar{\varepsilon}_{dlca}, \%$	Удельная площадь поверхности				
		$S_{\text{уд. эксперимент}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{уд. м.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\bar{\varepsilon}, \%$	$S_{\text{уд. dlca}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\bar{\varepsilon}, \%$
1	8	357	361	1	350	2
2	9	342	331	3	363	6
3	11	343	364	6	333	3

Таким образом, в тех случаях, когда распределение пор по размерам экспериментальных образцов известно, более целесообразно использовать модель перекрывающихся пор, так как она позволяет получить более точные результаты.

**В четвертой главе** описана модель пиролиза КРФ аэрогелей, в которой учитывается изменение структуры аэрогеля, выгорание резорцинол-формальдегида и частичная замена его углеродом. Модель имеет следующие допущения: пространство, в котором производится моделирование, состоит из клеток одинакового размера; каждая клетка может иметь одно из 4 состояний: «неорганическое вещество», «органическое вещество», «углерод», «пора»;

каждая пора представляет собой совокупность соседних клеток, имеющих состояние «пора», имеет сферическую форму, может перекрываться с другими порами (рисунок б); пиролиз органического вещества происходит по границе «органическое вещество»-«пора». Происходит удаление «органического вещества» и увеличение пор. Каждая пора увеличивается с различной вероятностью, которая зависит от диаметра поры.

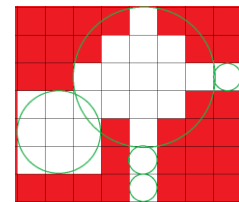
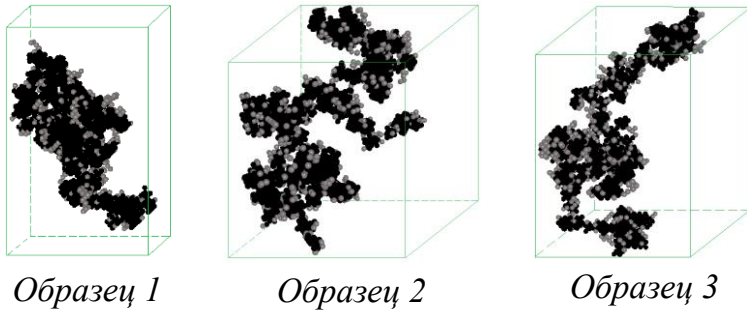


Рисунок б - Пример пор КРФ аэрогеля (белый - "пора", красный - "вещество", зеленый - контур пор)

На рисунках 7, 8 и в таблице 4 приведены модельные структуры, кривые распределения пор по размерам, значения удельной площади поверхности и средняя относительная ошибка для КУ аэрогелей, соответственно.



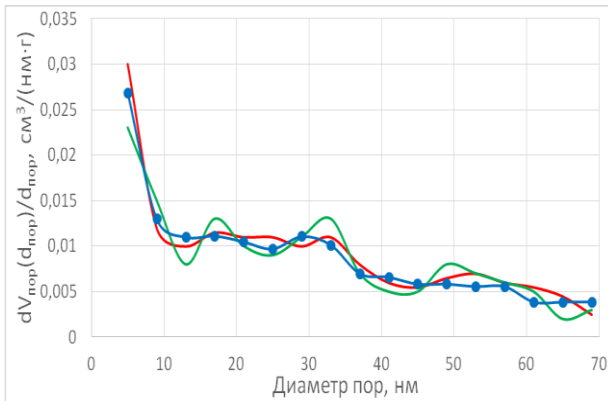
Образец 1

Образец 2

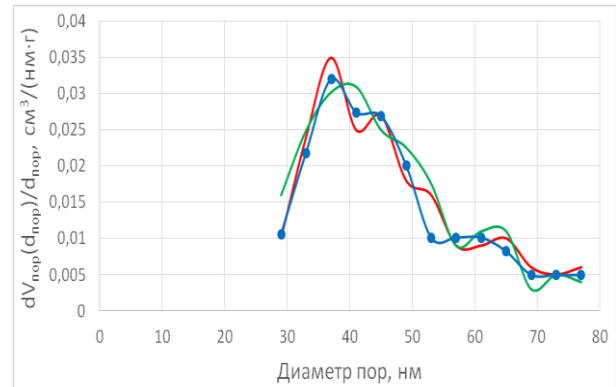
Образец 3

Рисунок 7 – Модельные структуры КУ аэрогелей образцов, для которых исходная КУ структура была получена методом DLCA (серый – "неорганическое вещество", черный – "углерод")

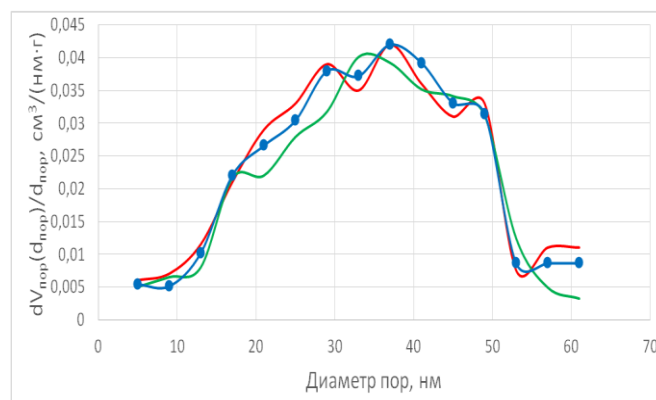
Для вычислительных экспериментов с помощью обеих представленных моделей (на основе методов перекрывающихся пор и DLCA) из созданных ранее 72 модельных структур КРФ аэрогелей с помощью модели пиролиза были получены модельные структуры КУ аэрогелей.



Образец 1



Образец 2



Образец 3

Рисунок 8 - Кривые распределения пор по размерам экспериментальных образцов КУ аэрогелей и соответствующих им модельных структур ( —●— эксперимент, — — —, — — — - расчетные кривые, где исходные структуры КРФ аэрогелей получены методом перекрывающихся пор и DLCA соответственно)

Таблица 4 – Сравнение распределения пор по размерам и удельной площади поверхности экспериментальных образцов и модельных структур

№ образца	$\bar{\varepsilon}_{пп}, \%$	$\bar{\varepsilon}_{dlca}, \%$	Удельная площадь поверхности				
			$S_{уд. эксперимент}, м^2/г$	$S_{уд. пп}, м^2/г$	$\bar{\varepsilon}, \%$	$S_{уд. dlca}, м^2/г$	$\bar{\varepsilon}, \%$
1	14	19	358	401	11	372	4
2	12	18	544	567	4	512	6
3	14	22	439	492	11	499	14

В таблице 4 индекс «пп» соответствует КУ-структурам, исходные КРФ-структуры для которых получены с помощью модели на основе метода перекрывающихся пор, индекс «dlca» - на основе метода DLCA.

Из результатов вычислительных экспериментов следует, что полученные модельные структуры КУ аэрогелей адекватны экспериментальным образцам.

**В пятой главе** были разработаны модели и алгоритмы расчета свойств КРФ и КУ аэрогелей - теплопроводности и механических свойств, и проанализированы их зависимости от структуры и состава аэрогелей. Приведены результаты вычислительных экспериментов по расчету теплопроводности и механических свойств. Приведены рекомендации для получения аэрогеля с требуемыми свойствами на примере теплопроводности.

#### Модель расчета теплопроводности

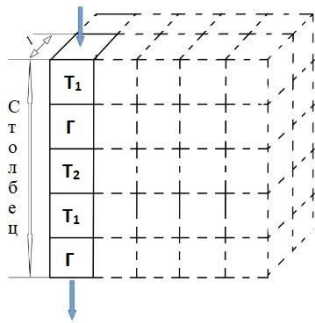


Рисунок 9 –  
Представление образца  
для моделирования  
теплопроводности  
аэрогеля

Ранее сгенерированные структуры представляют собой двух- или трехмерную матрицу, клетки которой являются кубами с длиной ребра  $l$ . Находящиеся на одной вертикали клетки образуют "столбцы" (рисунок 9). В клетке может содержаться газовая (Г) или твердая фаза. Твердая фаза, в свою очередь, может быть представлена "неорганическим" ( $T_1$ ) и "органическим" ( $T_2$ ) веществом. Суть модели заключается в расчете коэффициента теплопроводности каждого столбца структуры по отдельности. Коэффициент теплопроводности структуры рассчитывается как усредненный коэффициент теплопроводности всех столбцов.

Если обозначить индексом  $j$  столбец структуры, то коэффициент теплопроводности структуры  $\lambda_{\text{аэрогеля}}$  может быть выражен следующим образом:

$$\lambda_{\text{аэрогеля}} = \frac{\sum_{j=1}^{N_{\text{ст}}} \lambda_{\text{ст}}^j}{N_{\text{ст}}}$$

где  $\lambda_{\text{ст}}^j$  – коэффициент теплопроводности столбца  $j$ ,  $N_{\text{ст}}$  – количество столбцов в модельной структуре образца.

Коэффициент теплопроводности столбца структуры  $j$  –  $\lambda_{\text{ст}}^j$  можно представить как величину, обратную сумме термических сопротивлений каждой  $i$  клетки –  $R_{\text{кл}}^i$

столбца  $j$ :

$$\lambda_{\text{ст}}^j = \frac{N_{\text{кл}}^j}{l \cdot \sum_{i=1}^{N_{\text{кл}}^j} R_{\text{кл}}^i}$$

где  $R_{\text{кл}}^i$  – термическое сопротивление  $i$  клетки столбца  $j$ ,  $N_{\text{кл}}^j$  – количество клеток в столбце  $j$ ,  $l$  – размер клетки.

Термическое сопротивление клетки  $i$  –  $R_{\text{кл}}^i$  рассчитывается как величина, обратная коэффициенту теплопроводности клетки  $i$  –  $\lambda_{\text{кл}}^i$ :

$$R_{\text{кл}}^i = \frac{1}{l \cdot \lambda_{\text{кл}}^i}$$

где  $\lambda_{\text{кл}}^i$  – коэффициент теплопроводности клетки  $i$ ,  $l$  – размер клетки.

В свою очередь, коэффициент теплопроводности клетки  $i$  –  $\lambda_{\text{кл}}^i$  рассчитывается по-разному, в зависимости от фазы, которая содержится в клетке – газовой или твердой.

Коэффициент теплопроводности клетки, которая содержит газовую фазу  $\lambda_{\text{г}}$ , рассчитывается следующим образом:

$$\lambda_{\text{г}} = \frac{P \lambda_{\text{г}}^{\text{н.у.}}(T)}{1 + \frac{p_{1/2}(T)}{p_{\text{г}}}}$$

где  $P$  – пористость аэрогеля;  $\lambda_{\text{г}}^{\text{н.у.}}$  – коэффициент теплопроводности газовой фазы при нормальных условиях;  $p_{1/2}$  – давление газовой фазы, при котором коэффициент теплопроводности газовой фазы в два раза меньше коэффициента теплопроводности газовой фазы при нормальных условиях  $\lambda_{\text{г}}^{\text{н.у.}}$ ,  $p_{\text{г}}$  – давление газа.

Коэффициент теплопроводности клетки, которая содержит одну из твердых фаз  $\lambda_{\text{т}}^k$  (обозначим индексом  $k$  твердую фазу – "неорганическое" или "органическое" вещество), рассчитывается следующим образом:

$$\lambda_{\text{т}}^k = \lambda_{\text{в}}^k \frac{\rho}{\rho_{\text{в}}^k} \frac{c}{c_{\text{в}}^k}$$

где  $\lambda_{\text{в}}^k$  – коэффициент теплопроводности вещества  $k$  при нормальных условиях,  $\rho$  – плотность аэрогеля,  $\rho_{\text{в}}^k$  – плотность вещества  $k$  аэрогеля;  $c$  – скорость звука в аэрогеле;  $c_{\text{в}}^k$  – скорость звука в веществе  $k$  аэрогеля.

#### Модель расчета механических свойств

Для расчета модуля Юнга исследуемых аэрогелей была разработана клеточно-автоматная модель.

Рассматривается только нагрузка, приложенная к верхней грани образца, направленная вертикально вниз вдоль оси OZ (одноосное сжатие). Основное допущение состоит в том, что нагрузка проходит только через те клетки, которые лежат на кратчайшей последовательности соприкасающихся гранями клеток от верхнего (первого) слоя ("точек приложения сил") до нижнего (последнего) слоя (рисунок 10).

Исходными параметрами, которые необходимы для расчета модуля Юнга  $E_{\text{аэрогеля}}$  образца аэрогеля, являются исходная модельная структура аэрогеля, размер клетки  $l$  и модули Юнга органического и неорганического веществ структуры.

Модуль Юнга пористого образца аэрогеля  $E_{\text{аэрогеля}}$  можно выразить следующим образом:

$$E_{\text{аэрогеля}} = \frac{F}{\varepsilon_{\text{аэрогеля}} S_{\text{аэрогеля}}}$$

где  $F$  - сила, приложенная к образцу, а  $\varepsilon_{\text{аэрогеля}}$  и  $S_{\text{аэрогеля}}$  - относительное удлинение образца и площадь верхней грани образца соответственно.

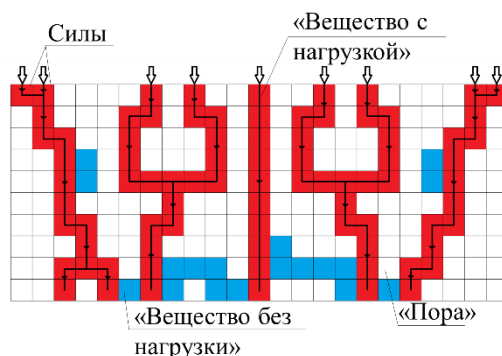


Рисунок 10 – Иллюстрация основного допущения модели для тел с разной пористостью (■ – «Вещество без нагрузки», ■ – «Вещество с нагрузкой», □ – «Пора», → – кратчайшие пути от «точек приложения сил» в верхнем слое до «точек опоры»)

В таблице 5 представлено сравнение экспериментальных данных по теплопроводности и модулю Юнга образцов КРФ аэрогелей с расчетными данными. Таблица 5 – Сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными теплопроводности по КРФ аэрогелям

№ образца	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Теплопроводность			Модуль Юнга		
		$\lambda_{\text{эксп}}$ , Вт/(м·К)	$\lambda_{\text{расч}}$ , Вт/(м·К)	$\bar{\varepsilon}$ , %	$E_{\text{эксп}}$ , Н/мм <sup>2</sup>	$E_{\text{расч}}$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\bar{\varepsilon}$ , %
1	0,09	0,028	0,029	4	1,05	1,00	5
2	0,13	0,025	0,023	8	1,18	1,22	3
3	0,17	0,024	0,023	4	1,47	1,58	7
4	0,18	0,026	0,025	4	1,60	1,65	3

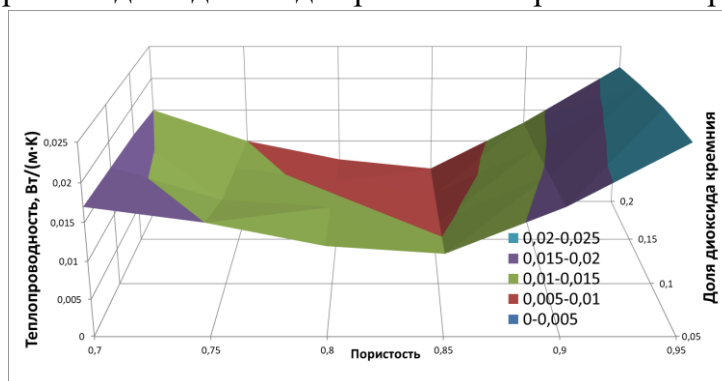
Как видно из результатов численного эксперимента, предлагаемая модель может быть использована для прогнозирования теплопроводности и механических свойств образца по его структуре.

#### Рекомендации по получению аэрогеля с нужными свойствами

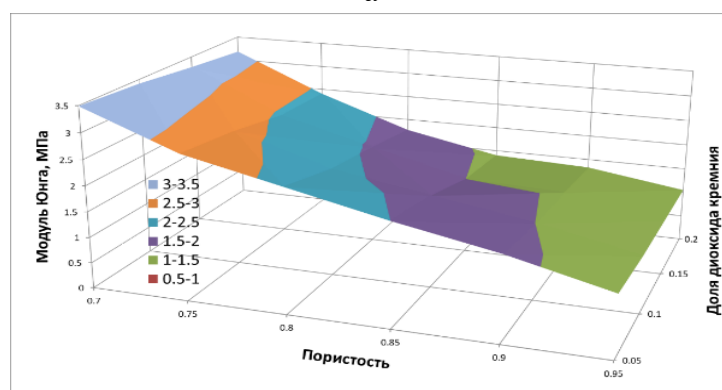
Разработанные модели позволяют подобрать структуру аэрогеля, соответствующую значениям коэффициента теплопроводности и модуля Юнга, а именно, получить структурные характеристики (распределение пор по размерам, площадь удельной поверхности) и рекомендации по методике получения данного образца.

Для демонстрации работы моделей был проведен вычислительный эксперимент, целью которого являлась генерация структур КРФ аэрогелей с заданными коэффициентом теплопроводности и модулем Юнга. Для этого был получен набор структур КРФ аэрогелей. Для каждой структуры рассчитывались значения

коэффициента теплопроводности и модуля Юнга, варьируемыми параметрами при генерации структур были доля диоксида кремния и пористость образца, см. рис. 11.



а



б

Рисунок 11 – Зависимость расчетных теплопроводности (а) и модуля Юнга (б) от доли диоксида кремния и пористости образца

Было выявлено, что зависимость коэффициента теплопроводности от пористости имеет минимум. Прочностные характеристики КРФ аэрогеля улучшаются при уменьшении пористости. При уменьшении доли диоксида углерода увеличивается коэффициент теплопроводности и улучшаются прочностные характеристики. Решение о выборе наиболее подходящей структуры аэрогеля и, соответственно, параметров получения КРФ аэрогеля зависит от конкретного применения образца и соответствующих требований к его свойствам, и может быть принято непосредственно исследователем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

**В ходе работы были достигнуты следующие результаты:**

1. Разработан процесс получения КРФ аэрогелей, изучено влияние разбавления, соотношения компонентов и температуры старения на формирование структуры КРФ аэрогелей и их вторичных кластеров, подобраны параметры ведения процессов гелирования, сверхкритической сушки.

2. Изучен процесс пиролиза КРФ аэрогелей и его влияние на структуру КУ аэрогелей, а также сделаны рекомендации по оптимальному выбору температурного режима пиролиза.

3. Проведены аналитические исследования полученных КРФ и КУ аэрогелей, позволяющие сделать вывод о влиянии степени разбавления на площадь удельной



поверхности, объём пор. Показано, что с увеличением степени разбавления наблюдается увеличение объёма мезопор. Предложен механизм структурообразования для КРФ аэрогелей.

4. Разработаны лабораторные методики по получению КРФ и КУ аэрогелей и отдельные главы лабораторного регламента по получению КРФ аэрогелей.

5. Разработаны клеточно-автоматные модели и алгоритмы генерации структур КРФ аэрогелей: модель на основе метода перекрывающихся пор и модель на основе метода DLCA. Проведено сравнения моделей, даны рекомендации по использованию разработанных моделей.

6. Разработана клеточно-автоматная модель и алгоритм процесса пиролиза КРФ аэрогелей, позволяющая генерировать структуры КУ аэрогелей.

7. На основе разработанных моделей генерации структур КРФ и КУ аэрогелей проведены вычислительные эксперименты и проведена оценка адекватности моделей. Модельные структуры соответствуют экспериментальным образцам, отклонение составило не более 17%.

8. Разработаны клеточно-автоматные модели и алгоритмы прогнозирования теплопроводности и модуля Юнга КРФ и КУ аэрогелей. На основе моделей прогнозирования теплопроводности и механических свойств (модуля Юнга) проведены вычислительные эксперименты, отклонение от экспериментальных данных составило не более 9%.

9. Исследована возможность применения разработанных моделей для получения аэрогелей с заданными свойствами.

10. На основе разработанных моделей и алгоритмов создан программный комплекс, получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

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

1. I. Lebedev, A. Tyrtysnikov, I. Khudeev, S. Ivanov, N. Menshutina. Silica-Resorcinol-Formaldehyde aerogels nanostructure modelling // CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS. 2018. vol. 17. pp. 1765-1770.
2. I. Lebedev, A. Tyrtysnikov, S. Ivanov, N. Menshutina. Comparison of multiDLA and multiRLA silicabased aerogel structure modelling methods. // Proceedings of the 27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 27. 2017. № A. pp. 271–276.
3. Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. / Сравнение алгоритмов DLA и RLA при моделировании пористых структур// Программные продукты и системы. 2017. № 4. С. 758-764.
4. Лебедев И.В., Тыртышников А.Ю., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. Моделирование нанопористых структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей// Программные продукты и системы. 2018. Т. 31. №3. С. 561-566.
5. I. Lebedev, A. Tyrtysnikov, M. Gordienko, S. Ivanov, I. Mitrofanov, N. Menshutina // Investigation and modeling of structures and properties of silicon-

**resorcinol-formaldehyde and silicon-carbon aerogels// 18 International Multidisciplinary Scientific GeoConference - SGEM 2018. 2018. vol. 18. pp. 259-266.**

**6. Макарова И.С., Лебедев И.В., Гордиенко М.Г., Меньшутина Н.В. Получение и исследование кремний-резорцин-формальдегидных аэрогелей. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. №4. С. 56-66.**

7. Тыртышников А. Ю., Лебедев И. В., Иванов С. И., Меньшутина Н. В. Различные подходы к моделированию внутренней структуры нанопористых материалов // Успехи в химии и химической технологии. сб. науч. тр. Том XXXI, № 8 . М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2017. С. 78-80.

8. Тыртышников А. Ю., Лебедев И. В., Иванов С. И., Меньшутина Н. В. Моделирование формирования наноструктур фрактального типа с учетом влияния условий проведения золь-гель процесса // «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», тезисы докладов. 2017. С. 256–257.

9. Лебедев И. В., Тыртышников А. Ю., Иванов С. И., Меньшутина Н. В. Моделирование наноструктур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей // Международная конференция со школой и мастер классами для молодых ученых. Химическая технология функциональных наноматериалов. Сборник материалов. 2017. С. 143–145.

**10. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017662230** Модуль расчета процесса пиролиза в кремний-органических аэрогелях. // Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. – 2017г.

**11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017661992** Модуль генерации кремний-органических аэрогелей с закрытыми порами. // Лебедев И.В., Иванов С.И., Тыртышников А.Ю., Меньшутина Н.В. – 2017г.

**12. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017661991** Модуль генерации структур нанопористых материалов с помощью алгоритма RLA.// Меньшутина Н.В., Иванов С.И., Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Цыганков П.Ю. – 2017г.

**13. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017661970** Модуль генерации структур нанопористых материалов с помощью алгоритма RLCA.// Иванов С.И., Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Меньшутина Н.В. – 2017г.

**14. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018619224** Модуль расчета процесса пиролиза в кремний-органических аэрогелях (Пиролиз-2). // Лебедев И.В., Тыртышников А.Ю., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. – 2018г.