

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 химической технологии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук
профессор Э. М. Кольцова

Москва 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений и сокращений.....	5
Введение.....	10
Глава 1 Литературный обзор.....	15
1.1 Физико-химические свойства и применение диоксида титана.....	15
1.2 Основные методы промышленного получения диоксида титана....	18
1.3 Золь-гель процесс получения диоксида титана.....	19
1.3.1 Основные стадии процесса.....	19
1.3.2 Схема золь-гель реакции получения диоксида титана.....	21
1.3.3 Образование золя диоксида титана.....	22
1.3.4 Золь диоксида титана с точки зрения коллоидной химии...	24
1.3.5 Современное состояние теории агрегативной устойчивости дисперсных систем.....	26
1.4 Математическое моделирование золь-гель процесса получения диоксида титана.....	30
1.4.1 Классификация математических моделей.....	30
1.4.2 Математическое описание процесса гидролиза.....	32
1.4.3 Математическое описание процесса агрегации.....	33
1.5 Постановка задач исследований.....	36
Глава 2 Проведение экспериментальных исследований по получению наночастиц диоксида титана золь-гель методом.....	39
2.1 Методика проведения экспериментальных исследований синтеза наночастиц диоксида титана золь-гель методом.....	39
2.2 Синтез экспериментальных образцов диоксида титана золь-гель методом.....	40
2.3 Выводы по главе 2.....	49

Глава 3 Термодинамический подход для исследования агрегативной устойчивости в процессе получения наночастиц диоксида титана.....	50
3.1 Термодинамический подход для определения механизма агрегации.....	50
3.2 Определение предельного размера включения на основе принципа минимума производства энтропии.....	59
3.3 Алгоритмы для расчета механизма агрегации.....	61
3.4 Результаты расчета и обсуждение.....	63
3.5 Выводы по главе 3.....	73
Глава 4 Математическое моделирование процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом.....	74
4.1 Разработка математической модели процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом.....	74
4.2 Зависимости для определения констант агрегации.....	79
4.3 Приведение уравнений модели к безразмерному виду.....	81
4.4 Создание алгоритма и программного модуля для расчета процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом.....	84
4.5 Оптимизация алгоритма расчета.....	87
4.6 Определение параметров математической модели.....	95
4.7 Результаты расчета и их обсуждение.....	96
4.8 Выводы по главе 4.....	110
Глава 5 Применение диоксида титана для синтеза катодных катализаторов со сниженным содержанием платины.....	112
5.1 Синтез катодных катализаторов на TiO_2 со сниженным содержанием платины и их использование	

в топливных элементах.....	112
5.2 Анализ характеристик полученных экспериментальных образцов катодных катализаторов на TiO ₂ со сниженным содержанием платины.....	116
5.3 Тестирование катализаторов, синтезированных на диоксиде титана, в составе мембранно-электродного блока водородно-кислородного топливного элемента.....	118
5.4 Анализ финансовой привлекательности использования ТЭ с катализаторами на основе диоксида титана.....	123
5.5 Инженерный расчет параметров реактора для получения диоксида титана, используемого в топливных элементах.....	124
5.6 Выводы по главе 5.....	125
Заключение.....	127
Список литературы.....	129
Приложение 1. Описание программы.....	138
Приложение 2. Руководство программиста.....	149
Приложение 3. Листинг программы.....	155
Приложение 4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	169

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей работе применяются следующие обозначения и сокращения:

U_1 - энергия взаимодействия между частицами, Дж;

U_2 - кинетическая энергия теплового или броуновского взаимодействия, Дж;

U_e - энергия электростатического отталкивания, Дж;

U_m - энергия молекулярного притяжения, Дж;

U_s - структурная составляющая расклинивающего давления, Дж;

A - константа Гамакера, Дж;

a_1, a_2 - радиусы взаимодействующих частиц, м;

a - сумма радиусов частиц, м;

h - расстояние между частицами, м;

h_* - расстояние, на котором $U_1(h)$ достигает максимума, м;

ε - диэлектрическая проницаемость среды

ε_0 - электрическая постоянная, Ф/м;

e - заряд электрона, Кл;

z - сумма зарядов ионов электролита

φ_δ - потенциал поверхности частицы, В;

k - постоянная Больцмана, Дж/К;

T - температура, К;

χ - обратная дебаевская толщина ионной оболочки, 1/м;

I - ионная сила раствора, выраженная по теории растворов электролитов Дебая - Хюккеля, моль/л;

c_i^0, c - концентрация электролита, моль/м³;

F - постоянная Фарадея, Кл/моль;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К);

K_s - параметр в уравнении структурной составляющей, Н/м²;

ρ_1 – средняя плотность сплошной фазы, кг/м³;

$f(r)$ – функция распределения частиц по размерам (объемам), 1/(м³*м³);

α_1 – объемное содержание сплошной фазы;

r, μ – объемы частиц, м³;

$\vec{v}_1(r), \vec{v}_2(r)$ – скорости движения сплошной фазы частиц с размером (объемом) r , м/с;

ρ_2^0 – истинная плотность дисперсной фазы, кг/м³;

\vec{F}_i – массовая сила, действующая на i -ую фазу, Н;

$\vec{f}_{(12)}$ – сила взаимодействия между сплошной фазой и включениями, Н;

P – давление, Па;

$q_{1\sigma}, q_{2\sigma}$ – потоки тепла от сплошной фазы к поверхности раздела фаз, от межфазной поверхности к частице, Дж/(с*м³*м³);

u_1, u_2 – удельные внутренние энергии сплошной среды и частицы размером (объемом) r , Дж/кг;

u_σ^1 – поверхностная энергия, приходящаяся на одно включение, Дж;

$u_2(\mu, r - \mu)$ – удельная внутренняя энергия частицы размера r , образовавшейся за счет агрегации частиц с размерами μ и $r - \mu$, Дж/кг;

$u_\sigma^1(r - \mu, \mu)$ – поверхностная энергия частиц, образовавшихся за счет агрегации частиц с размерами μ и $r - \mu$, Дж;

q_1 – поток переноса тепла в сплошной фазе, Дж/(м²*с);

χ_2 – доля кинетической энергии смеси из-за силового взаимодействия сплошной фазы и частицы, переходящая непосредственно во внутреннюю энергию частицы;

$K(r, \mu)$ – константа агрегации, м³/с;

s – энтропия смеси, Дж/К;

s_1 – энтропия сплошной фазы, Дж/К;

s_2 – энтропия r -фазы, Дж/К;

s_{σ}^1 – энтропия раздела фаз, Дж/К;

μ_{ik} – химический потенциал k -го компонента в i -й фазе, Дж;

c_{ik} – концентрация k -го компонента в i -й фазе;

T_1, T_2, T_{σ} – температуры сплошной, r -фазы и σ -фазы соответственно, К;

$T_{\mu, r-\mu}$ – температура частицы, образовавшейся за счет агрегации частиц с размерами $\mu, r - \mu$, К;

σ – производство энтропии, Дж/(К*с);

$J_{\text{аг}}$ – термодинамический поток агрегации, 1/с;

$X_{\text{аг}}, X_{\text{аг}}^{(1)}$ – движущая сила агрегации, Дж;

$X_{\text{аг}}^{(2)}$ – движущая сила агрегации;

$\Pi(h)$ - расклинивающее давление, Па;

Ω - фактор эффективности агрегации;

$K_{\text{б}}$ - константа быстрой агрегации, м³/с;

$K_{\text{м}}$ - константа медленной агрегации м³/с;

φ – пропорция золотого сечения

$f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R$ - функция распределения частиц по структурным единицам, 1/м³;

N_T – количество атомов титана

N_O – количество атомов кислорода

N_H – количество атомов водорода

N_R – количество алкильных групп

$A_1^{\text{П}}$ - приход в фазу по механизму 1, 1/(м³*с);

$A_1^{\text{У}}$ - уход из фазы по механизму 1, 1/(м³*с);

$A_2^{\text{П}}$ - приход в фазу по механизму 2, 1/(м³*с);

$A_2^{\text{У}}$ - уход из фазы по механизму 2, 1/(м³*с);

$A_3^{\text{П}}$ - приход в фазу за счет гидролиза, $1/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$;

$A_3^{\text{У}}$ - уход из фазы за счет гидролиза, $1/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$;

K_1 – константа скорости агрегации по первому механизму, $\text{м}^3/\text{с}$;

K_2 – константа скорости агрегации по второму механизму, $\text{м}^3/\text{с}$;

K_3 – константа скорости гидролиза, $\text{м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$;

C_{ROH} - концентрация спирта, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$C_{\text{H}_2\text{O}}$ - концентрация воды, $\text{кг}/\text{м}^3$;

$C_{\text{ТВ}}$ - концентрация твердой фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$;

M_{T} – масса атома титана, кг ;

M_{O} – масса атома кислорода, кг ;

M_{H} – масса атома водорода, кг ;

M_{R} – масса радикала, кг ;

M_{ROH} - масса спирта, кг ;

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ - масса воды, кг ;

η – вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$;

L – феноменологический коэффициент, $\text{м}^3/(\text{Дж} \cdot \text{с})$;

L_1, L_2 – феноменологические коэффициенты, $\text{м}^3/\text{с}$;

V_0 – общий объем раствора, м^3 ;

μ – мольная масса вещества, индексы 1, 2, 3, 4 относятся соответственно к алкоксиду, воде, спирту и кислоте, $\text{кг}/\text{моль}$;

ρ – плотность вещества, индексы 1, 2, 3, 4 относятся соответственно к алкоксиду, воде, спирту и кислоте, $\text{кг}/\text{м}^3$;

N_A – число Авогадро, моль^{-1} ;

i – активность катализатора, $\text{А}/\text{м}^2$;

n – число электронов;

E – потенциал, В ;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ТБОТ – тетрабутоксититан;

iPrOH – изопропиловый спирт;

ЛСН – лаурилсульфат натрия;

ТМФПСо - тетра(п-метоксифенил)порфирин кобальта ;

ТЭ – топливный элемент;

ЦВА - циклическая вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

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 является определение оптимальных условий получения диоксида титана с заданными свойствами золь-гель методом для использования его в топливных элементах. Для достижения этой цели должны быть решены 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 ~ 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 нм – 30 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/MTiO₂ 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.

Автор выражает глубокую благодарность руководителю работы д.т.н. профессору Э.М. Кольцовой, сотрудникам кафедры информационных компьютерных технологий, коллективу лаборатории электрохимии института физической и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физико-химические свойства и применение диоксида титана

Диоксид титана известен в виде нескольких модификаций: это кристаллы с тетрагональной сингонией (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит). Кроме этих трех модификаций, встречающихся в природе, получены ещё две модификации высокого давления — ромбическая IV и гексагональная V.

Титан в решетке рутила окружен шестью атомами кислорода. Два атома кислорода располагаются в той же плоскости, что и титан, а по два атома кислорода находятся на поверхностях, расположенных выше и ниже указанной плоскости. В ячейке находятся по две молекулы TiO_2 . Схема расположения атомов в пространстве представлена на рис. 1.1 [1].

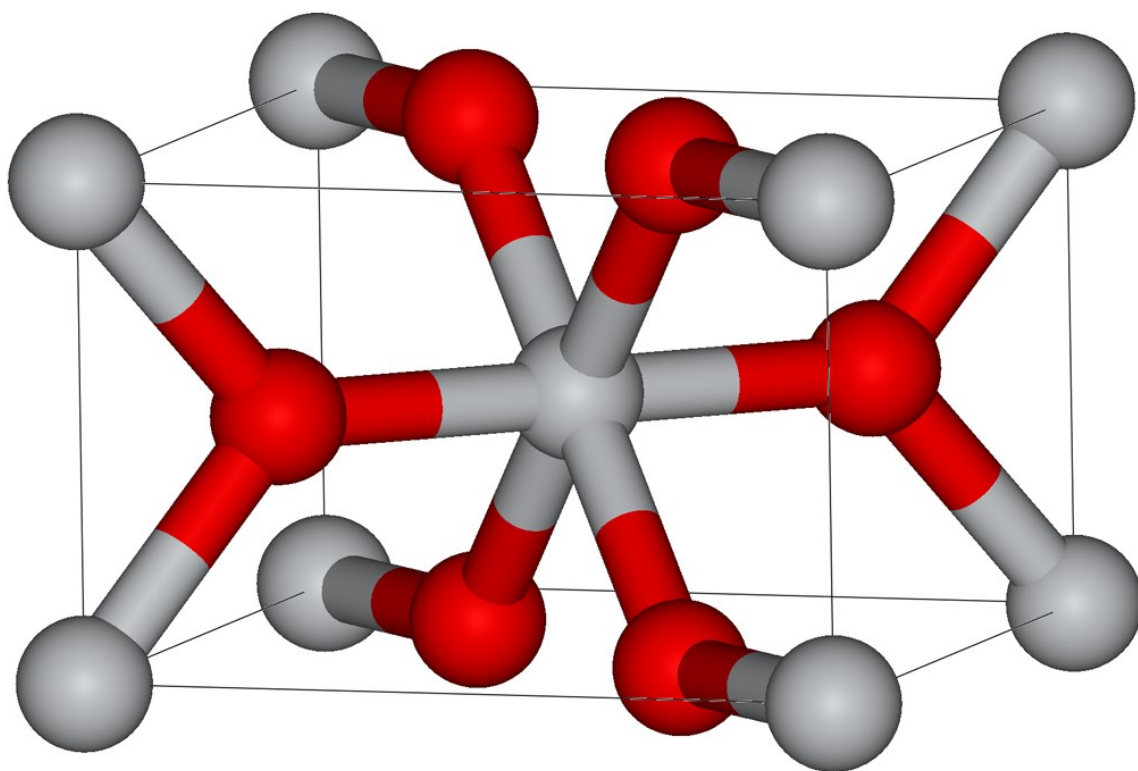


Рисунок 1.1. Диоксид титана в рутильной форме (серые кружки – атомы титана, красные – атомы кислорода)

Анатаз также построен из кислородных октаэдров с атомами Ti в центре октаэдров. Октаэдры анатаза отличаются от рутиловых только

расстоянием между атомами Ti и кислорода, лежащими в одной плоскости. В ячейке анатаза находятся четыре молекулы TiO_2 . Энергия решетки рутила отличается от энергии решетки анатаза на 0.5%. Схема расположения атомов анатаза в пространстве в представлена на рис. 1.2.

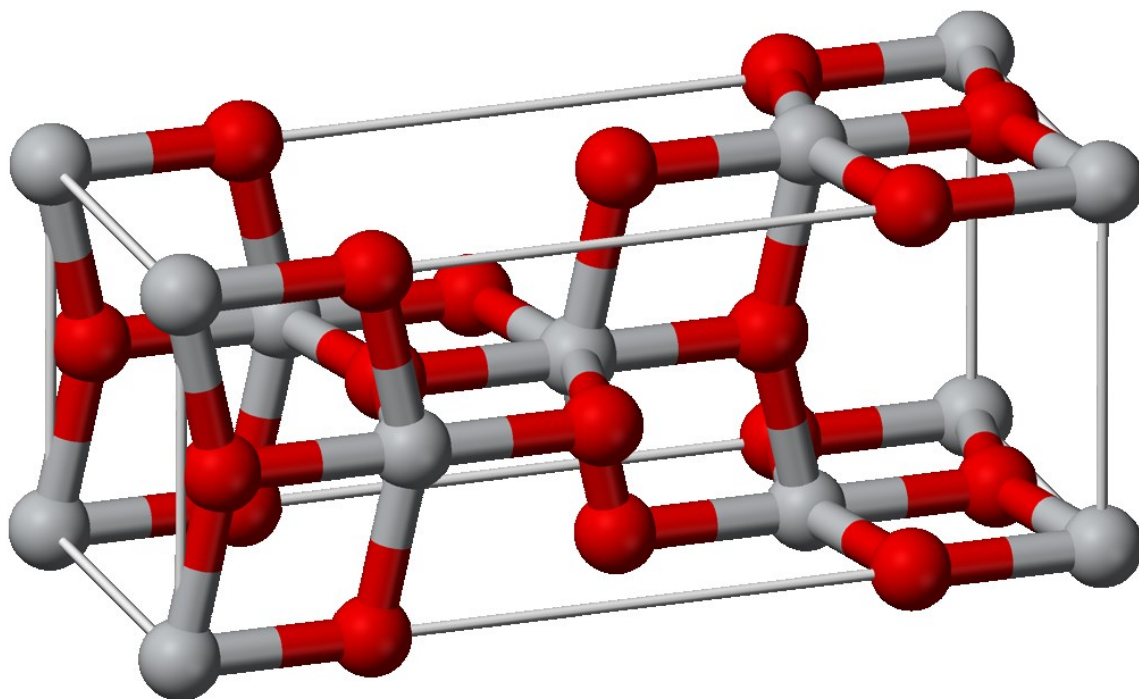


Рисунок 1.2. Диоксид титана в анатазной форме (серые кружки – атомы титана, красные – атомы кислорода)

При нагревании анатаз необратимо превращается в рутил [2]. Переход наблюдается в диапазоне температур от 300 до 1000°C и протекает с разной скоростью в случае различных образцов TiO_2 , что объясняется влиянием многих факторов: предысторией анатазного образца, содержанием в нем различных примесей, размером частиц, продолжительностью нагревания.

Диоксид титана широко используется в различных отраслях промышленности. Большая часть производимого диоксида титана используется для производства масляных красок и эмалей в качестве белого пигмента и цветных красок. В лакокрасочной промышленности TiO_2 используется в форме анатаза и рутила с наполнителями.

Диоксид титана с размером частиц 10-60 мкм нашел применение для матирования волокна искусственного шелка (целлюлозы) в массе и на поверхности благодаря высокой фотохимической активности [3].

Наряду с мелом, каолином, гипсом и другими минеральными пигментами, диоксид титана применяется при производстве белой бумаги. TiO_2 широко используется как катализатор, в частности, в реакциях дегидратации этилового и пропилового спиртов, окисления метиленового голубого, конденсации уксусного альдегида и многих других. Кроме того, диоксид титана применяется для производства адсорбентов, полупроводниковых материалов и выпрямителей. Большое значение приобрели тонкие пленки TiO_2 в оптическом приборостроении - это прозрачные интерференционные пленки, изменяющие и регулирующие оптические свойства деталей из стекла, кварца, кристаллов и полупроводниковых материалов.

Одной из областей применения TiO_2 являются неорганические мембраны, широко применяемые для процессов микрофилтрационного и ультрафилтрационного разделения. Керамические мембраны на основе диоксида титана представляют несомненный интерес, поскольку обладают каталитическими и фотокаталитическими свойствами наряду с другими преимуществами керамических мембран. Так, они могут быть использованы как для катализа, так и для удаления продуктов реакции благодаря функции разделения в газовой или жидкой фазах. Вследствие фотохимической активности мембраны на основе TiO_2 способны разлагать сложные органические молекулы, такие как полихлорированные дифенилы и другие загрязнители окружающей среды. Кроме того, мембраны на основе диоксида титана обычно прозрачные или слабо окрашенные, что дает им преимущества в отдельных областях применения, где желательны определенные оптические свойства. Эти мембраны обладают и достаточно высокой механической прочностью.

Большой интерес представляют фотохимические свойства диоксида титана, а именно возможность проводить минерализацию токсичных отходов и других вредных веществ путем их фотокаталитического окисления на поверхности TiO_2 до воды и CO_2 .

Другой перспективной областью применения диоксида титана его использование в качестве носителя для катодных катализаторов со сниженным содержанием платины.

Таким образом, можно сделать вывод, что диоксид титана является весьма перспективным материалом для использования его в современных отраслях науки и техники и требует широкого производства.

1.2 Основные методы промышленного получения диоксида титана

Основными методами промышленного получения диоксида титана являются серноокислотный и хлоридный.

Серноокислотный метод основан на обработке титановых концентратов (в основном используется ильменит FeTiO_3) и титановых шлаков серной кислотой с получением раствора титанил-сульфата TiOSO_4 , который подвергают гидролизу с образованием гидроксида титана $\text{Ti}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, далее образовавшийся осадок прокаливают и получают порошок диоксида титана со структурой анатаза или рутила [4, 5]. Стадии процесса получения наноразмерного TiO_2 подробно рассмотрены в [4].

Хлоридный способ промышленного получения нанодисперсных порошков диоксида титана основан на высокотемпературных реакциях тетрахлорида титана в газовой фазе [4, 5]. Существуют два вида хлоридного способа: парофазный гидролиз и окисление.

В основе парофазного гидролиза лежит реакция:



Окисление – более перспективный метод, позволяющий создать замкнутый цикл по хлору:



Окисление начинается при 600 °С, но скорость реакции невелика. Для достижения нужных скоростей процесс проводят при 1300 °С. Прогрессивным методом является сжигание $TiCl_4$ в высокочастотном плазмотроне, где кислород воздуха предварительно ионизируют нагреванием до 2000 °С. Полученные частицы TiO_2 подвергают резкому охлаждению – «закалке» во избежание их роста, агрегации и спекания [4].

В настоящее время широко распространенным методом получения мелкодисперсного диоксида титана является золь-гель технология, включающая большое многообразие приемов [6-10].

Известно, что нанодисперсные частицы диоксида титана получают с использованием золь-гель технологии. Поэтому рассмотрим золь-гель технологию для получения TiO_2 .

1.3 Золь-гель процесс получения диоксида титана

Наночастицы диоксида титана (изучаемого в нашей работе) получены с использованием золь-гель технологии. К настоящему времени в мировой практике создано несколько способов получения диоксида титана на основе золь-гель технологии, но для разработки промышленного технологического процесса не хватает теоретических основ для обоснования такого процесса.

1.3.1 Основные стадии процесса

Золь-гель технология является одним из наиболее перспективных методов массового получения наночастиц и материалов на их основе. Этот метод не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты особой чистоты, к тому же по сравнению с другими методами его коммерческое применение представляется наиболее эффективным.

Золь-гель технология позволяет гибко регулировать условия проведения процесса, что дает возможность получить желаемые структурные характеристики, такие как однородность, размер частиц, их морфология, размер и объем пор, и удельная площадь поверхности [10]. Реологические

свойства зольей могут быть изменены в широких пределах, что означает возможность получения пленок, волокон, монолитов и других образований, а также регулирования структуры получаемых гелей.

С точки зрения коллоидной химии золь-гель процесс – это процесс перехода золя в гель за счет коагуляции, структурообразования, концентрирования и т.д. В современном понимании термин золь-гель процесс (или золь-гель технология) обозначает целый комплекс процессов, включающий обычно гидролиз, поликонденсацию, золе- и гелеобразование, сушку, прокалку, иногда другие процессы. Условно по виду технологических операций золь-гель процесс делят на следующие стадии: [11]

- 1) Получение гомогенного раствора компонентов будущего материала.
- 2) Выделение составляющих компонентов материала в твердом виде. Основным способом проведения этой стадии является гидролиз. Эта стадия считается самой важной, так как на ней определяется размер будущих частиц, условия их дегидратации, величина поверхности, способность к спеканию и т.д.
- 3) Сушка материала. Обычно она сопровождается усадкой золя. Часто в материалах появляются трещины, которые могут расти вплоть до полного диспергирования образца. Результат этой стадии зависит от типа материала и подбора условий сушки.
- 4) Прокаливание или спекание материала.

Так как вторая стадия производства имеет исключительное значение для результата всего процесса в целом, имеет смысл остановиться на ней подробнее. В зависимости от условий проведения этой стадии выделяют три основных типа золь-гель процессов [11]:

- 1) При смешении исходных компонентов происходит реакция гидролитической конденсации, которая приводит к образованию агрегативно устойчивых зольей (этот способ еще называют коллоидным золь-гель процессом). Пути и способы дальнейшей переработки зольей зависят от назначения получаемого материала. Таким методом получают монолиты,

нити, пленки, покрытия, порошки и т.д. Достоинством этого метода является возможность варьирования в широких пределах размеров частиц золя и условий гелирования, а значит влияния на характеристики получаемого золя.

2) В целом этот метод похож на первый, с той разницей, что стадии получения золя и геля совмещают, т.е. формирование геля идет непосредственно вслед за образованием высокодисперсных частиц, а иногда и параллельно ему. Общим для первого и второго методов является то, что основными элементами структуры геля являются высокодисперсные частицы золя.

3) Этот метод отличается от предыдущих тем, что при его проведении используется контролируемый гидролиз (т.е. гидролиз при соотношении (вода / гидролизуемое вещество) ниже стехиометрического). Недостаток воды приводит к тому, что частицы как таковые не формируются, зато в растворе образуется т.н. гомогенный (полимерный) гель, что обусловлено появлением сетки металло-кислородных связей во всем объеме раствора. Частицы образуются при последующей сушке и температурной обработке геля. Этот метод используется при получении пленок и покрытий. Недостатком его является сложность в плане управления процессом.

1.3.2 Схема золь-гель реакции получения диоксида титана

Дисперсные оксиды металлов (в частности, диоксид титана) получают с помощью золь-гель метода путем гидролиза и конденсации соответствующего соединения. При получении TiO_2 возможно использование неорганических соединений титана, например, хлорида, или алкоксидов титана. Алкоксидный метод имеет то преимущество, что в процессе протекания реакции не образуется агрессивных продуктов, к тому же технология получения и глубокой очистки алкоксидов разработана в промышленном масштабе, что позволяет обеспечить чистоту исходных материалов [12, 13].

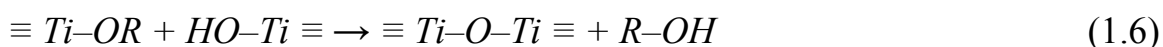
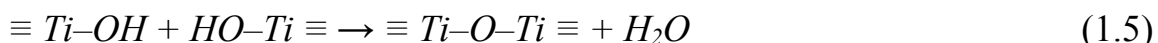
Алкоксиды титана состава $Ti-(OR)_4$ при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием (ОН) – групп: [14, 15]



При избытке воды получается диоксид титана:



Когда количество воды недостаточно для полного гидролиза и конденсации, происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза:



Необходимо добавить, что при недостатке воды реакции гидролиза и поликонденсации протекают одновременно, то есть поликонденсация идет по мере накопления продуктов гидролиза. Выделившаяся вода возвращается на стадию гидролиза, таким образом, через определенное время алкоксид гидролизуеться полностью. Состав продуктов гидролиза зависит от соотношений, в которых смешиваются реагенты. Подробно механизм реакции гидролиза рассмотрена авторами работ [14, 15].

1.3.3 Образование золя диоксида титана

Приведенная выше схема реакции не дает представления о реальном протекании процесса во времени. Как и любая реакция кристаллизации, процесс включает две основные стадии: индукция и осаждение. Границу между стадиями можно определить путем измерения мутности раствора. В течение периода индукции раствор остается абсолютно прозрачным, а по истечении времени индукции его мутность резко возрастает. Однако присутствие твердой фазы можно доказать уже на стадии индукции, так как раствор начинает опалесцировать. Время индукции может составлять от менее одной секунды до нескольких часов, в зависимости от многих параметров, главным из которых является концентрация воды.

Период индукции не может быть просто сведен ко времени накопления мономеров. Ему присуща сложная, нелинейная кинетика, и в свою очередь, его можно разделить на две стадии: зародышеобразование и медленный рост. Зародышеобразование происходит мгновенно после добавления воды и приводит к появлению первичных частиц (зародышей) размером 2-5 нм. Гомогенность добавления воды является ключевым фактором в процессе зародышеобразования, который определяет локальные концентрации воды и скорость первичного гидролиза металлоорганических молекул.

Первичные зародыши медленно растут до размера 7-10 нм в конце периода индукции. Концентрация зародышей остается примерно постоянной. Можно заключить, что медленный рост является результатом процесса объединения зародышей. Эти первичные частицы подвергаются агломерации в более крупные частицы и служат наименьшими структурными единицами конечного продукта [16].

При отсутствии стабилизирующего воздействия рост частиц продолжается вплоть до крупных размеров. Агломерация частиц идет за счет реакции поликонденсации между поверхностными (ОН)-группами или (ОН) и (OR) группами. В работе [17] показано, что поверхность частиц покрыта в основном (ОН)-группами, которые и служат связующим звеном между частицами. Таким образом, для того, чтобы замедлить рост частиц или полностью его заблокировать, необходимо покрыть поверхность частиц каким-либо стабилизирующим агентом. В качестве последнего могут быть использованы различные ПАВ [18]. Однако в дальнейшем при получении конечного продукта представляет значительные сложности удаление ПАВ с поверхности частиц. Поэтому многие авторы [11, 14, 17, 19] предлагают использовать в этом качестве этанол или изопропанол, а также кислоты (например, HCl или HNO₃), но в нашем случае предпочтительнее оказался изопропанол и HNO₃. Эти вещества способствуют агрегативной устойчивости частиц золя, и процесс кристаллизации прекращается уже на

стадии индукции, т.е. размеры частиц не превышают размеров, характерных для золей.

Агрегативная устойчивость золей диоксида титана обусловлена в основном двумя факторами: ионной стабилизацией и образованием на поверхности частиц сольватных слоев. В зависимости от условий проведения процесса преобладает один из этих факторов, однако полностью исключать влияние другого в любом случае нельзя [17, 20]. В [17] приведены доказательства того, что в реальных условиях преобладает первый фактор, исследовано строение двойного электрического слоя и показана его зависимость от различных условий. Это означает, что взаимодействие между частицами золя можно корректно описать при помощи теории ДЛФО, т.е. для получения гелей в дальнейшем необходимо концентрирование золей, чтобы заставить частицы сблизиться на расстояние, на котором преобладают силы притяжения. Система остается стабильной, пока кинетическая энергия частиц больше глубины вторичного энергетического минимума, но меньше барьера отталкивания.

1.3.4 Золь диоксида титана с точки зрения коллоидной химии

В коллоидной химии золи определяют как гетерогенные системы, в которых твердая фаза, представленная в виде наноразмерных частиц, диспергирована в жидкости. Частицы золей имеют настолько малый размер, что они почти целиком находятся в коллоидном состоянии, т.е. содержат в своем составе практически только поверхностные атомы. Такие частицы находятся в особом агрегатном состоянии, отличном от агрегатного состояния молекул и сплошной фазы. Также, частицы золей принимают участие в тепловом движении вместе с молекулами жидкой фазы [20].

Золи диоксида титана по классификации П. А. Ребиндера относятся к лиофобным системам, т.е. образованным принудительно в результате диспергирования и конденсации с пресыщением [20]. Для лиофобных систем обладают характерен избыток поверхностной энергии, если она не

скомпенсирована введением стабилизаторов. Из-за избыточной поверхностной энергии образуется двойной электрический слой на поверхности частиц. Этот слой состоит из двух частей. Одна часть примыкает непосредственно к межфазной поверхности и образует адсорбционный слой (слой Гельмгольца) толщиной δ , которая равна радиусу противоионов, его составляющих. Остальные противоионы находятся в диффузной части – диффузном слое (слое Гуи) с потенциалом φ_δ [21]. Распределение ионов в диффузном слое описывается уравнением Пуассона-Больцмана [22, 23].

В различных источниках можно найти множество различных значений потенциала поверхности частиц диоксида титана, а также и различное положение точки нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$ (точка, в которой потенциал равен нулю). Так, например, в [17] приводятся значения потенциалов поверхности в зависимости от pH среды, а также от наличия примесей в частицах. В [24] и [25] потенциал получают путем экспериментов и расчетов в зависимости от pH среды и концентрации KCl . Потенциалы изменяются в большом диапазоне от -80 до 90 мВ. На рис. 1.3 представлена зависимость электрокинетического потенциала от pH среды (полученная с незначительными отклонениями в работах [17, 24, 25]).

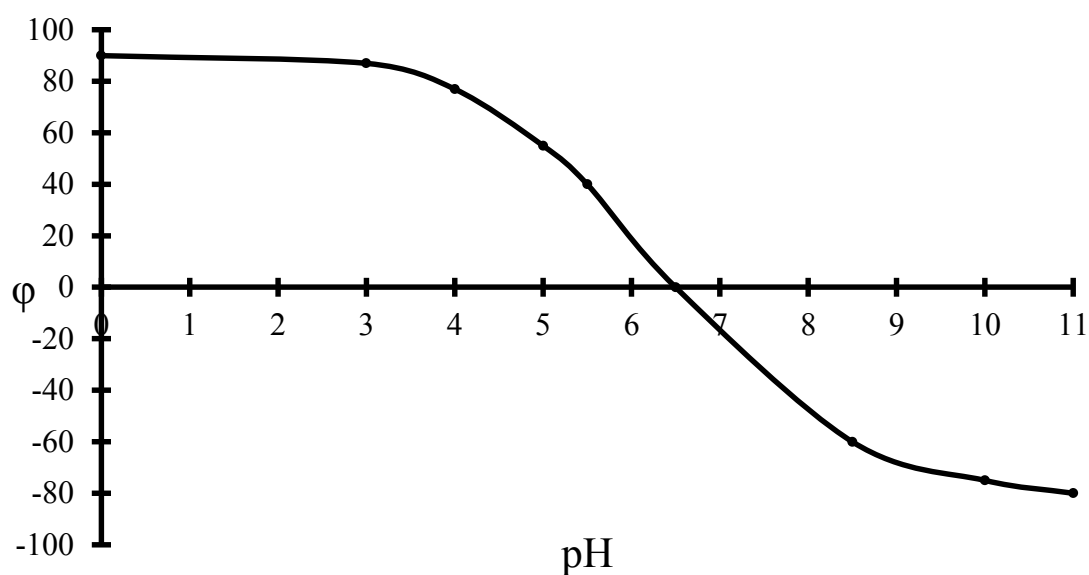


Рисунок 1.3. Зависимость электрокинетического потенциала от pH

В [26] приводится измеренное при помощи электрофореза значение электрокинетического потенциала, равное 25 мВ, а в [21] тем же методом найдено значение 5.1 мВ для рутила, и 5.4 мВ для анатаза. Все эти данные относятся к водным дисперсиям без всяких добавок. Добавление ПАВ сильно влияет на электрокинетический потенциал, например, при добавлении 0.9 % олеата натрия электрокинетический потенциал возрастает до 36.5 мВ, а 0.9 % КМЦ – до 54 мВ [26]. Также на электрокинетический потенциал влияют добавки солей. Например, по данным [17], добавление хлорида натрия с концентрацией 0.005 моль/л меняет потенциал с -50.7 мВ до -38.9 мВ, а добавление 0.01 моль/л хлорида бария приводит к перезарядке поверхности (+33.9 мВ).

1.3.5 Современное состояние теории агрегативной устойчивости дисперсных систем

При уменьшении толщины прослойки среды между частицами поверхностные слои жидкости, окружающие частицы, перекрываются, и возникает расклинивающее давление [27]. Это суммарный параметр, учитывающий как силы отталкивания, так и силы притяжения в пленке. В соответствии с природой действующих сил рассматривают следующие составляющие расклинивающего давления: молекулярную (действие сил Ван-дер-Ваальса), электростатическую (взаимодействие между перекрывающимися двойными электрическими слоями), структурную (изменение структуры растворителя при перекрытии сольватных слоев), адсорбционную (силы, обусловленные неравномерным распределением растворенного вещества в пленке), стерическую (в результате перекрытия адсорбционных слоев ПАВ и полимеров). Эти составляющие положены в основу теории ДЛФО, описывающей устойчивость дисперсных систем к агрегации, которая была разработана Дерягиным и Ландау в 1937-1941 г. И несколько позже независимо от них Фервеем и Овербеком и названа по первым буквам фамилий ученых. Вывод уравнений для расчета сил отталкивания и притяжения между двумя взаимодействующими частицами

можно найти в работах [20, 22, 27 – 29]. В [28] можно найти также приближенный расчет структурной составляющей расклинивающего давления.

Общая энергия взаимодействия записывается в виде:

$$U_1(h) = U_e + U_m + U_s, \quad (1.7)$$

где U_e – электростатическая составляющая, U_m – молекулярная составляющая, U_s – структурная составляющая.

Электростатическая составляющая расклинивающего давления возникает при перекрывании диффузных частей двойных электрических слоев взаимодействующих частиц. Для низких потенциалов поверхности частиц ($\varphi_\delta < 25$ мВ) энергия электростатического отталкивания имеет следующий вид [30]:

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 \cdot \varphi_\delta^2 \cdot a \cdot \ln(1 + \exp(-\chi h)), \quad (1.8)$$

где a_1, a_2 – радиусы взаимодействующих частиц, $a = a_1 + a_2$ – сумма радиусов частиц, h – расстояние между частицами, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 – электрическая постоянная, φ_δ – потенциал поверхности частицы, χ – обратная дебаевская толщина ионной оболочки, которая рассчитывается по следующей формуле [30]:

$$\chi = \sqrt{\frac{2F^2I}{\epsilon\epsilon_0RT}}, \quad (1.9)$$

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, T – температура.

Для высоких значений потенциала поверхности частиц ($\varphi_\delta > 25$ мВ) используют формулу [24, 29, 31 – 32]:

$$U_e = 64\pi\epsilon\epsilon_0 y^2 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \exp(-\chi h), \quad (1.10)$$

$$\text{где } y = \tanh\left(\frac{ze\varphi_\delta}{4kT}\right), \quad (1.11)$$

e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана.

Молекулярная составляющая расклинивающего давления обусловлена силами притяжения, действующими между отдельными атомами и молекулами (силами Ван-дер-Ваальса). Эти силы складываются из диполь-дипольного взаимодействия, индукционного взаимодействия или силы Дебая, дисперсионного взаимодействия или силы Лондона. Энергия молекулярного притяжения может быть рассчитана для двух взаимодействующих частиц малого размера с радиусами a_1 и a_2 как [28]:

$$U_m = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a_1a_2}{h^2+2a_1h+2a_2h} + \frac{2a_1a_2}{h^2+2a_1h+2a_2h+2a_1a_2} + \ln \frac{h^2+2a_1h+2a_2h}{h^2+2a_1h+2a_2h+2a_1a_2} \right), \quad (1.12)$$

где A – константа Гамакера, учитывающая природу взаимодействующих тел. Численные значения константы Гамакера для диоксида титана в форме анатаза можно найти в [24, 31, 33, 34]. В этих источниках константа Гамакера для диоксида титана немного варьируется около значения $A = 6 \cdot 10^{-20}$ Дж. Это значение будем использовать при расчетах в данной работе.

Если радиус частиц гораздо больше, чем расстояние между ними, то энергия притяжения записывается в виде [28]:

$$U_m = -\frac{Ar}{12h} \quad (1.13)$$

Другое выражение для молекулярной составляющей расклинивающего давления известно, как уравнение Гамакера [35]:

$$U_m = -\frac{A}{12} \left(\frac{r}{h} - 2 \ln \frac{r}{h} \right), \quad (1.14)$$

оно также работает для малых расстояний между частицами. Будем пользоваться уравнением (1.12), поскольку оно работает как для малых, так и для больших расстояний между частицами, а на малых расстояниях все 3 уравнения дают приблизительно одинаковые значения.

Перекрытие граничных слоев при сближении поверхностей прослойки приводит к появлению структурных сил. Структурную составляющую расклинивающего давления принято аппроксимировать экспонентой [36-38]:

$$U_s = \pi a K_s l^2 \exp(-h/l), \quad (1.15)$$

где значения параметров уравнения находят экспериментально: $K_s \sim 10^6 \text{ Н/м}^2$, $l \sim 1 \text{ нм}$ [30]. Марчелия и Радич [39] связывают величину константы K_s с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, а константу l – с соответствующей длиной корреляции.

Согласно теории кинетики агрегации (коагуляции) различают быструю и медленную агрегацию. Быстрая агрегация происходит, когда все столкновения частиц эффективны (потенциальный барьер $\Delta E = 0$, стерический множитель $P = 1$), т.е. приводят к их агрегации. Константу скорости быстрой агрегации K_6 рассчитывают по формуле [22]:

$$K_6 = \frac{8kT}{3\eta}, \quad (1.16)$$

Если средняя кинетическая энергия частиц меньше высоты потенциального барьера, то только некоторые частицы способны его преодолеть. Это учитывается с помощью фактора эффективности соударений Фукса [40]. Фактор эффективности W по Фуксу выражается следующим образом:

$$W = \frac{1}{\text{Pexp}(-\Delta E/(kT))}. \quad (1.17)$$

Выражение для константы скорости медленной агрегации с учетом эффективности соударений [40]:

$$K_M = K_6 \text{Pexp}\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \frac{8kT}{3\eta} \text{Pexp}\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right). \quad (1.18)$$

Для исследования кинетики агрегации дисперсных систем используют разные методы, основными из которых являются оптические (нефелометрия, турбиметрия) [41-44], поточная ультрамикроскопия [45,46] и фотон-корреляционная спектроскопия (статическое и динамическое рассеяние света) [47-50]. Чаще всего закономерности кинетики агрегации в присутствии электролита исследуют на разбавленных системах оптическими методами, основанными на явлении рассеяния падающего света дисперсными частицами.

Анализируя материалы, представленные в разделе 1.3, можно сделать **выводы:**

- 1) о необходимости проведения в работе исследований по изучению механизмов поликонденсации ОН-OR, ОН-ОН;
- 2) о необходимости изучения механизма гидролиза и его взаимосвязи с механизмами поликонденсации;
- 3) о правомерности использования теории ДЛФО для описания составляющих энергии взаимодействия между частицами диоксида титана.

1.4 Математическое моделирование золь-гель процесса получения диоксида титана

1.4.1 Классификация математических моделей

Математические модели делятся на два больших класса [51]: детерминированные (называемые также теоретическими или неформальными) и статистические (формальные). Детерминированная модель создается на основе теоретических представлений об объекте, таких как физико-химические основы процесса (термодинамика, кинетика, катализ, механизмы отдельных реакций), их вклада в процесс, а также зависимостей между условиями проведения процесса и выходными характеристиками. При разработке статистической модели процесса знание его механизма необязательно. Модель строится на основании статистической обработки экспериментальных данных и представляет собой формальное описание зависимостей между входными и выходными параметрами процесса.

Указанные типы моделей характеризуются определенными достоинствами и недостатками. Детерминированная модель по сравнению со статистической обладает большей прогнозирующей способностью. При использовании статистических моделей экстраполяция неправомерна. С помощью детерминированной модели легче решаются вопросы масштабного перехода. С другой стороны, разработка статистической модели требует

значительно меньше времени и средств. При построении и исследовании статистических моделей очень эффективными являются методы планирования эксперимента. В общем случае, выбор типа модели зависит от степени изученности процесса и от предполагаемой тоннажности производства.

Широкое распространение получил в последнее время метод имитационного моделирования. Он заключается в разработке математической модели исследуемой системы и проведении на этой модели экспериментов с целью изучения реального характера функционирования системы [52, 53]. Имитационная модель – это система уравнений, неравенств, логических условий, которая является замкнутой и может быть решена численными методами при задании некоторой совокупности независимых параметров.

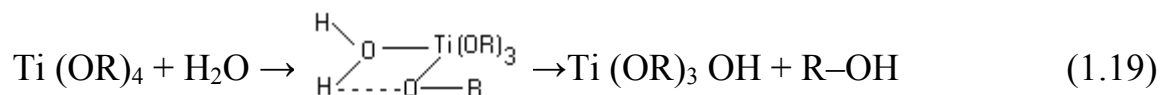
Модель будет имитировать поведение объекта, если:

- 1) входные параметры соответствуют реальным входным воздействиям объекта
- 2) выходные параметры совпадают с интересующими экспериментатора показателями функционирования объекта
- 3) значения выходных параметров модели при заданных входных параметрах численно равны значениям показателей реального объекта, полученных экспериментально при тех же входных параметрах.

Постановка задачи построения имитационной модели включает исследование или оптимизацию технологического процесса. Исследование может включать задачи анализа функционирования химико-технологических объектов, анализа функционирования систем управления, стратегий управления и т.д. Целью моделирования является получение численных результатов по требуемым показателям и объяснение особенностей функционирования системы.

1.4.2 Математическое описание процесса гидролиза

В различных источниках предлагаются разные схемы протекания реакции гидролиза. В зависимости от принятого механизма реакции строится и математическое описание. Так, в [15] предполагается, что реакция идет через промежуточный комплекс следующего строения:

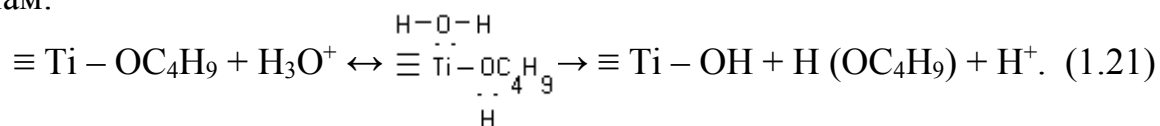


Кинетику гидролиза автор рассматривает, принимая порядок реакции гидролиза равным 1 в условиях избытка воды. Уравнение реакции гидролиза записывается в виде:

$$\frac{dX}{dt} = -KX^n, \quad (1.20)$$

где X – степень превращения бутокси групп. По методу наименьших квадратов обрабатываются экспериментальные данные, и находится эффективный порядок реакции, равный 1, и эффективные константы скорости в зависимости от температуры реакции.

Авторы [54] считают, что гидролиз тетрабутоксититана идет с образованием промежуточных соединений, содержащих активные гидроксильные группы, с последующей конденсацией по гидроксильным группам:



Так как распад комплексов по второй реакции считается лимитирующей стадией, то для описания кинетики гидролиза используется квазиравновесное приближение. Кинетическая модель записывается в виде системы дифференциальных уравнений по закону действующих масс и с помощью метода наименьших квадратов находится константа скорости гидролиза и ее зависимость от температуры.

В работе [55] авторы рассматривают процесс гидролитической поликонденсации как топохимическую реакцию. Таким образом, реакция гидролиза не выделяется как отдельная стадия процесса, а рассматривается в совокупности с поликонденсацией как реакция образования зародышей твердой фазы. Математическое описание процесса включает зависимость объема зародышей от времени и выражение для обобщенной константы скорости роста зародышей. Математическое описание кинетики топохимических реакций в общем виде можно найти также в работах [56-58].

1.4.3 Математическое описание процесса агрегации

В настоящее время существуют разные подходы к моделированию процесса агрегации. Кинетика коагуляции традиционно описывается с помощью теории Смолуховского, который рассматривал броуновскую коагуляцию в пространственно однородных системах [59-60]. Смолуховский рассматривал частицы различной массы, кратной массе одной элементарной частицы m_0 : если агрегат состоит из k элементарных частиц, его масса равна

$$m_k = km_0. \quad (1.22)$$

Под действием броуновских сил частицы сталкиваются друг с другом и с некоторой вероятностью агрегируют, при этом получается частица, масса которой равна сумме масс агрегирующих частиц. Изменение количества частиц определенного размера записывается уравнением Смолуховского:

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{k-1} K(k-p, p)n_{k-p}n_p - \sum_{p=1}^{\infty} K(k, p)n_kn_p, \quad (1.23)$$

где $K(k, p)$ – ядро кинетического уравнения коагуляции, численно равное вероятности столкновения и агрегации частиц масс m_k и m_p , n_k – число частиц массы m_k .

В 1928 Мюллер переписал уравнение (1.23) как интегро-дифференциальное уравнение для функции распределения частиц[61]:

$$\frac{\partial n(\varepsilon, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^{\varepsilon} K(\varepsilon - \mu, \mu)n(\varepsilon - \mu, t)n(\mu, t)d\mu - n(\varepsilon, t) \int_0^{\infty} K(\varepsilon, \mu)n(\mu, t)d\mu, \quad (1.24)$$

где $n(\varepsilon, t)$ – функция распределения частиц по массам, $K(\varepsilon, \mu)$ вводится, исходя из того, что среднее количество слияний частиц с массой от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ с частицами массой от μ до $\mu + d\mu$ за временной интервал $(t, t + dt)$ равно $n(\varepsilon, t)n(\mu, t)K(\varepsilon, \mu)d\varepsilon d\mu dt$.

Аналитический вид ядра коагуляции зависит от физических свойств и природы процесса агрегации, и чаще всего используют ядра упрощенного вида:

$$K(\varepsilon, \mu) = \text{const}, K(\varepsilon, \mu) = \text{const}(\varepsilon + \mu), K(\varepsilon, \mu) = \text{const}\varepsilon\mu. \quad (1.25)$$

Но для нашей задачи использовать ядра этих типов нельзя, так как по теории ДЛФО это ядро выражается более сложными формулами (см. 1.3.4).

Некоторые авторы [62-63] решают уравнение Смолуховского, не вдаваясь подробно в физику самого процесса, оставляя ядро коагуляции неизвестной функцией, однако в нашем случае мы имеем дело с конкретным физическим процессом, и имеет смысл использовать теорию ДЛФО для придания ядру агрегации физического смысла.

В [64] автор учитывает силы притяжения и отталкивания на основе теории ДЛФО, он использует для расчетов динамику Ланжевена. Автор генерировал ансамбль частиц случайным образом в модельной ячейке кубической формы, рассчитывал траектории скоростей по уравнению Ланжевена и моделировал агрегацию частиц при их столкновении. Распределение частиц по размерам и другие параметры определялись экспериментально.

Помимо теории Смолуховского (необратимого гелеобразования) в литературе [65, 66] упоминается еще одна классическая модель процесса агрегации – обратимое гелеобразование вблизи равновесия путем возникновения связей между частицами. Она позволяет обосновать фрактальные свойства образующейся структуры геля, но не описывает необратимого гелеобразования, так как применение ее ограничено областью вблизи равновесия. По этой модели число агрегатов, состоящих из s кластеров равно [66]:

$$n_s = z \frac{((z-1)s)!}{((z-2)s+2)!s!} p^{s-1} (1-p)^{(z-2)s+z} \quad (1.26)$$

где z – координационное число частиц (кластеров), а p – вероятность возникновения связи. В [66] приведен расчет моментов функции распределения частиц по размерам (по числу содержащихся кластеров) и результаты компьютерной симуляции процесса гелеобразования с использованием той и другой моделей.

Различные компьютерные симуляции процесса агрегации можно найти также в работах [18, 50, 67]. В [18] каждая частица имеет 6 потенциально активных центров (в силу кубической конфигурации кристаллической решетки). Так как валентность титана равна четырем, то гидролизуются только четыре из этих центров. Соотношение $h = [\text{вода}]/[\text{алкоксид}]$ в реакционной среде отражается параметром q , равным $h/4$. Соотношение $[\text{вода}]/[\text{ПАВ}]$ отражается параметром $p \in [0,1]$, от которого прямо зависит дисперсность системы. На каждом шаге выбирается один из мономеров и генерируется случайная величина z . В зависимости от соотношения между z и p гидролизуются 1, 2, 3 или 4 центра одновременно. Потом из оставшихся частиц выбирается следующая. Когда все частицы были выбраны по одному разу, начинается следующий шаг. Гидролиз прекращается, когда число гидролизованных центров равно $4Nq$ (N – число частиц). При расчете агрегации каждой частице соответствуют следующие параметры: перечень активных центров и их состояние (гидролизован, негидролизован, уже принял участие в конденсации), номер кластера, к которому принадлежит частица, и координаты частицы внутри этого кластера. На каждом шаге выбирается случайным образом два из $6N$ активных центров частиц. Если оба этих центра гидролизованы и принадлежат к разным кластерам, проверяется стерическая возможность агрегации.

В [65, 67] описана модель агрегации кластер-кластер с ограниченной диффузией (DLCA). Так же, как и модель химически ограниченной агрегации кластер-кластер (CLCA), она основана на теории Смолуховского и позволяет

симулировать процесс агрегации частиц на компьютере. Частицы и их агрегаты свободно диффундируют в ограниченном пространстве и необратимо слипаются при столкновении. По истечении определенного времени все частицы принадлежат к одному кластеру (гелю). Главная проблема возникает при увеличении размеров пространства, в котором находятся частицы, потому что время их агрегации стремится к бесконечности. Следовательно, предельная концентрация мономеров, выше которой начинается гелеобразование, стремится к нулю.

Анализируя материалы, представленные в разделе 1.4, можно сделать выводы:

- 1) несмотря на многообразие математических моделей агрегации, они недостаточно отражают физико-химическую сущность протекающих явлений при агрегации;
- 2) константы агрегации, входящие в интегро-дифференциальные уравнения, являются фактически формальными соотношениями, зависящими только от размеров агрегирующих частиц;
- 3) отсутствуют математические модели, учитывающие явления гидролиза, два механизма агрегации OR-OH, OH-OH, влияние сил взаимодействия между частицами (сил Ван-дер-Ваальса, электростатического отталкивания, структурной составляющей).

1.5. Постановка задач исследований

В литературном обзоре описаны свойства диоксида титана, области его применения. Показано, что диоксид титана является перспективным материалом для использования его в современных отраслях науки и техники и требует широкого производства. В данной работе рассматривается применение диоксида титана для синтеза катодных катализаторов со сниженным содержанием платины, использующихся в топливных элементах. Для этого нужен диоксид титана определенного размера (27-30 нм).

В литературном обзоре описываются основные методы получения диоксида титана. Из них был выбран золь-гель метод, так как эта технология допускает гибкое регулирование параметров, что дает возможность получить желаемые структурные характеристики, в частности размер получаемых частиц. Обзор литературных источников показал, что отсутствуют теоретические основы для обоснования возможности получения наноразмерных частиц диоксида титана. Отсутствуют полные математические модели золь-гель процесса получения диоксида титана, учитывающие физико-химическую сущность протекающих явлений: гидролиза, поликонденсации (агрегации) по двум механизмам (OR-OH, OH-OH), предсказывающие распределение частиц по размерам, прогнозирующие поведение системы при различных соотношениях компонентов (в том числе при недостатке воды, при избытке воды).

Поэтому целью диссертационной работы является определение оптимальных условий получения диоксида титана с заданными свойствами золь-гель методом для использования его в топливных элементах. Для достижения этой цели должны быть решены 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, прогнозирующую распределение частиц по размерам при различных условиях ведения процесса (различных рН среды, температурах),

при различных соотношениях компонентов, использующей аппараты механики гетерогенных сред, теорию ДЛФО;

4) для решения уравнений математической модели золь-гель метода получения диоксида титана создание алгоритма и программного комплекса, позволяющего провести ускорение расчета и рассчитывать кластеры с содержанием ~ 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 1000 автомобильных двигателях, работающих на водородном топливе.

ГЛАВА 2 ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ПОЛУЧЕНИЮ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

2.1 Методика проведения экспериментальных исследований синтеза наночастиц диоксида титана золь-гель методом

Для синтеза наночастиц диоксида титана были взяты исходные вещества:

- тетрабутоксититан (ТБОТ),
- изопропиловый спирт,
- дистиллированная вода,
- стабилизатор/ПАВ (для стабилизации размеров частиц):
 - азотная кислота,
 - глицерин,
 - натрия лаурилсульфат (ЛСН),
 - винная кислота,
 - натросол (5% гидроксиэтилцеллюлоза)
 - дехитон.

Для проведения синтеза наночастиц диоксида титана готовится раствор ТБОТ в спирте в определенном мольном соотношении. Готовится раствор кислоты (или ПАВ) в воде. Затем два раствора смешиваются в реакторе с мешалкой (гомогенизатор, при скорости мешалки 5000 об/мин) и получают диоксид титана в реакционной среде. Процесс ведется при комнатной температуре (20 – 25°C). Полученная дисперсия помещается в автоклав, и проводится гидротермическая обработка. После этого частицы несколько раз промывают дистиллированной водой и спиртом, сушат при комнатной температуре (20 – 25°C).

На рис. 2.1 представлена схема синтеза наночастиц диоксида титана.

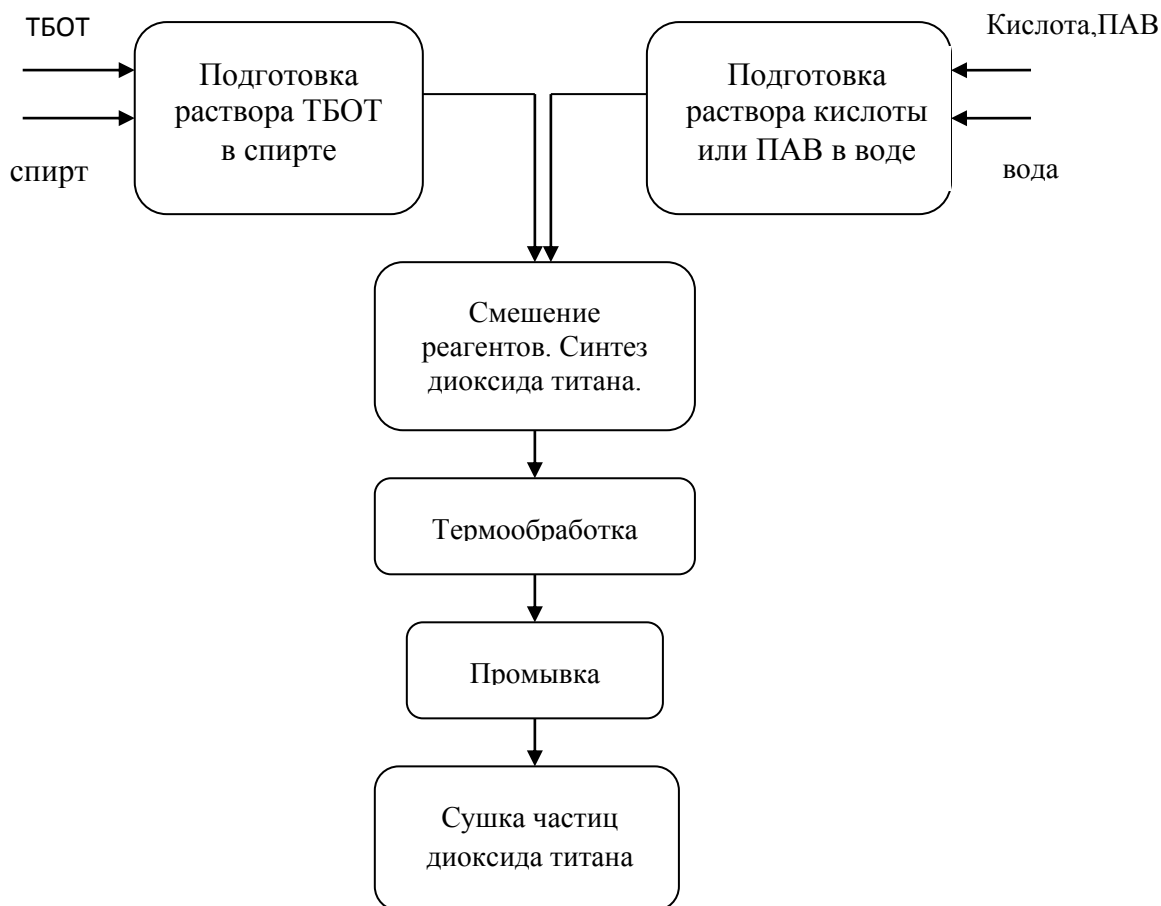


Рисунок 2.1. Схема синтеза наночастиц диоксида титана

2.2 Синтез экспериментальных образцов диоксида титана золь-гель методом

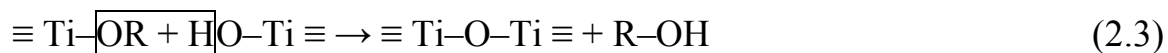
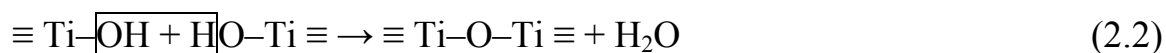
Наночастицы диоксида титана были получены с использованием золь-гель технологии.

Процесс получения наночастиц диоксида титана заключался в следующем. Сначала готовились два раствора: раствор тетрабутоксититана в абсолютном изопропиловом спирте и раствор стабилизатора/ПАВ в воде. Компоненты синтеза были выбраны по аналогии с данными, приведенными в работе [10] (в [10] рассматривались тетраэтоксититан и этиловый спирт).

Алкоксиды титана состава $Ti-(OR)_4$ при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием (ОН) – групп [14, 15]:



Когда количество воды недостаточно для полного гидролиза и конденсации, происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза:



Помимо формирования поперечных связей метал-кислород-метал, вода и спирт образуются в реакциях конденсации. Выделяющаяся в реакциях полимеризации вода доступна для гидролиза, таким образом получается цепь.

Нанокристаллические образцы TiO_2 были синтезированы методом золь-гель гидролизного осаждения с последующим прокаливанием. Высокие соотношения вода:алкоксид способствовали формированию сверхмелких частиц TiO_2 .

Первый ряд опытов проводился с использованием различных ПАВ и прибора Malvern MASTERSIZER 2000 для определения размера частиц методом лазерной дифракции. В табл. 2.1 представлены мольные соотношения компонентов для проведения синтеза частиц диоксида титана с использованием различных ПАВ.

Таблица 2.1.

Мольные соотношения компонентов для синтеза диоксида титана

№	Соотношение компонентов: ТБОТ:спирт:Н ₂ О:ПАВ	Масса ТБОТ, г	Масса Н ₂ О, г	Масса спирта, г	Масса добавок, г	Вид добавок
1	1:4:10:0	44.3	28.9	22.9	-	-
2	1:4:10:0.25	41.7	27.8	22.2	3	Глицерин
3	1:4:10:0.03	65.5	40.9	36.4	1.2	ЛСН
4	1:9:10:0.05	64.7	103.5	36.5	1.9	ЛСН
5	1:18:11:0.067	63.5	205.6	36.4	2.6	ЛСН

Определение размеров частиц диоксида титана проводили с использованием прибора Malvern MASTERSIZER 2000 (диапазон измеряемых размеров 0.02 мкм – 2000 мкм) [68]. Выдача исходной информации происходила на принтер. Информация, например, о функции

распределения частиц диоксида титана при использовании в качестве ПАВ 70% лаурилсульфата натрия представлена на рис. 2.2.

MASTERSIZER

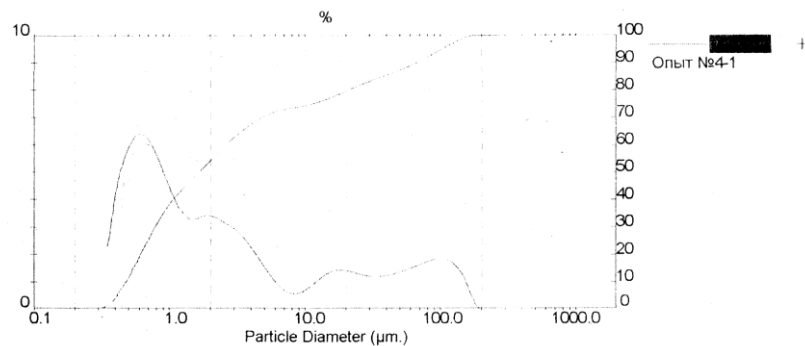
Result: Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: Опыт №4	Run Number: 1	Measured: 21 Apr 2011 r. 15:07
Sample File: 030297	Record Number: 326	Analysed: 21 Apr 2011 r. 15:07
Sample Path: C:\SIZERMUDATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: В воде: скорость перемеш.-3000; УЗ-12.00		

System Details		
Sampler: Internal		Measured Beam Obscuration: 97.8 %
Presentation: 4_CEM	[Particle R.I. = (1.6800, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]
Analysis Model: Polydisperse		Residual: 0.345 %
Modifications: None		

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0745 %	VolDensity = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 5.1935 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 0.47 um	D (v, 0.5) = 1.64 um	D (v, 0.9) = 65.20 um
D [4, 3] = 16.53 um	D [3, 2] = 1.16 um	Span = 3.938E+01	Uniformity = 9.586E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.31	2.16	0.36	2.16	10.48	0.90	12.21	75.54
0.36	4.02	0.42	6.18	12.21	1.17	14.22	76.71
0.42	5.41	0.49	11.58	14.22	1.36	16.57	78.07
0.49	6.20	0.58	17.79	16.57	1.44	19.31	79.51
0.58	6.38	0.67	24.17	19.31	1.40	22.49	80.91
0.67	6.03	0.78	30.20	22.49	1.31	26.20	82.22
0.78	5.32	0.91	35.52	26.20	1.23	30.53	83.44
0.91	4.49	1.06	40.01	30.53	1.20	35.56	84.64
1.06	3.78	1.24	43.79	35.56	1.22	41.43	85.86
1.24	3.36	1.44	47.15	41.43	1.28	48.27	87.14
1.44	3.29	1.68	50.44	48.27	1.39	56.23	88.53
1.68	3.41	1.95	53.84	56.23	1.52	65.51	90.05
1.95	3.38	2.28	57.22	65.51	1.65	76.32	91.70
2.28	3.20	2.65	60.43	76.32	1.77	88.91	93.47
2.65	3.01	3.09	63.44	88.91	1.84	103.58	95.32
3.09	2.73	3.60	66.16	103.58	1.80	120.67	97.12
3.60	2.33	4.19	68.50	120.67	1.56	140.58	98.68
4.19	1.87	4.88	70.37	140.58	1.05	163.77	99.73
4.88	1.39	5.69	71.75	163.77	0.27	190.80	100.00
5.69	0.96	6.63	72.72	190.80	0.00	222.28	100.00
6.63	0.67	7.72	73.99	222.28	0.00	258.95	100.00
7.72	0.57	9.00	73.97	258.95	0.00	301.68	100.00
9.00	0.67	10.48	74.64				



Makern Instruments Ltd.
Makern, UK
Tel: +44 (0)1684-892456 Fax: +44 (0)1684-892789

Mastersizer µ Ver. 2.15
Serial Number: 33224-38

Рисунок 2.2. Функция распределения частиц диоксида титана

В результате опытов были получены следующие данные:

1. Для опыта №1 из табл. 2.1:

функция распределения частиц диоксида титана представлено на рис. 2.3;

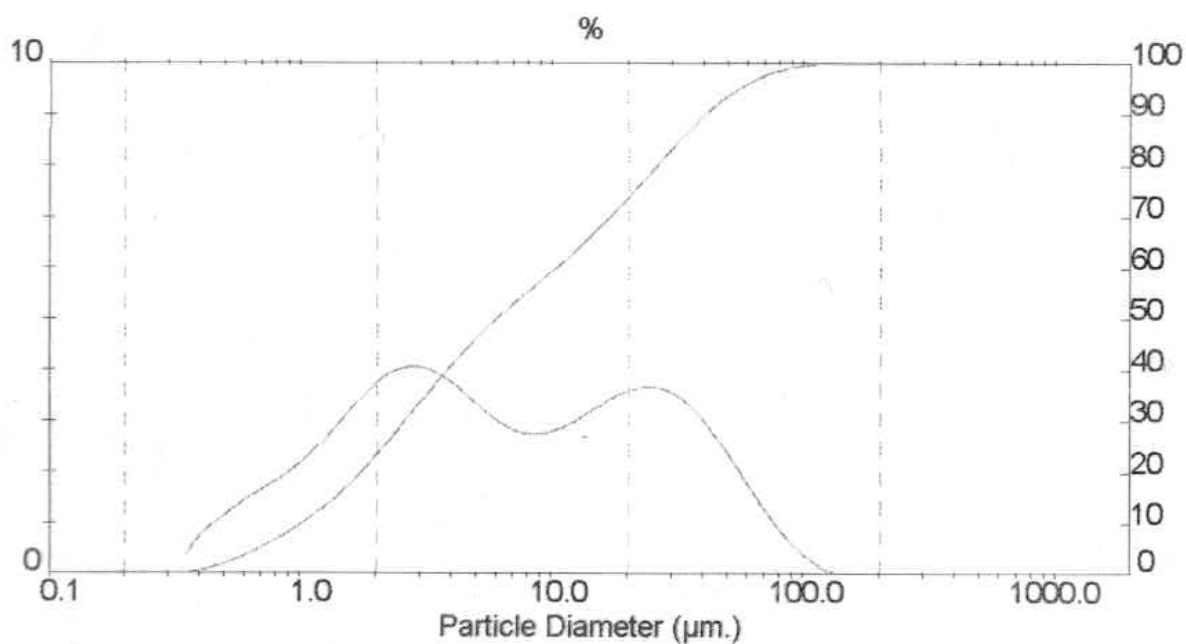


Рисунок 2.3. Функция распределения частиц диоксида титана (опыт № 1)

Микрофотографии частиц диоксида титана представлены на рис. 2.4;

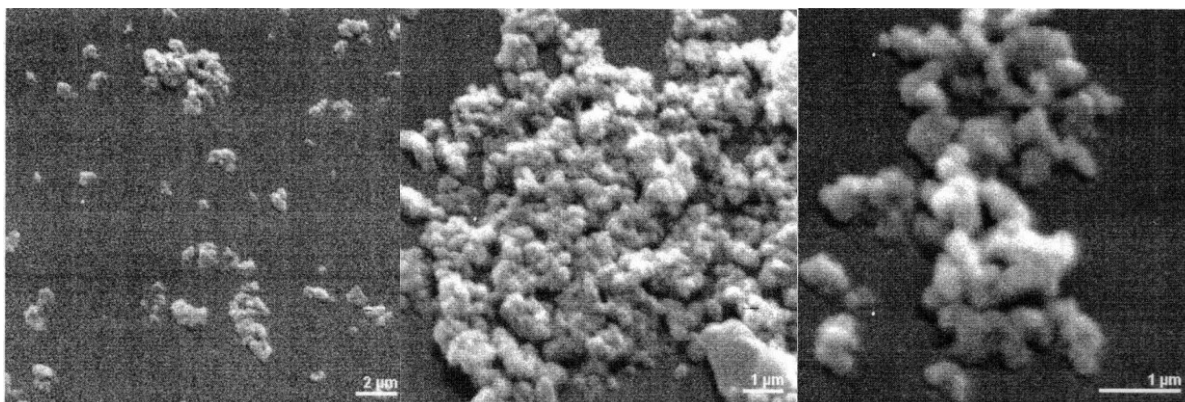


Рисунок 2.4. Микрофотографии частиц диоксида титана (опыт № 1)

Средний размер частиц диоксида титана – 14.7 мкм.

2. Для опыта №2 из табл. 2.1:

Функция распределения частиц диоксида титана представлено на рис. 2.5;

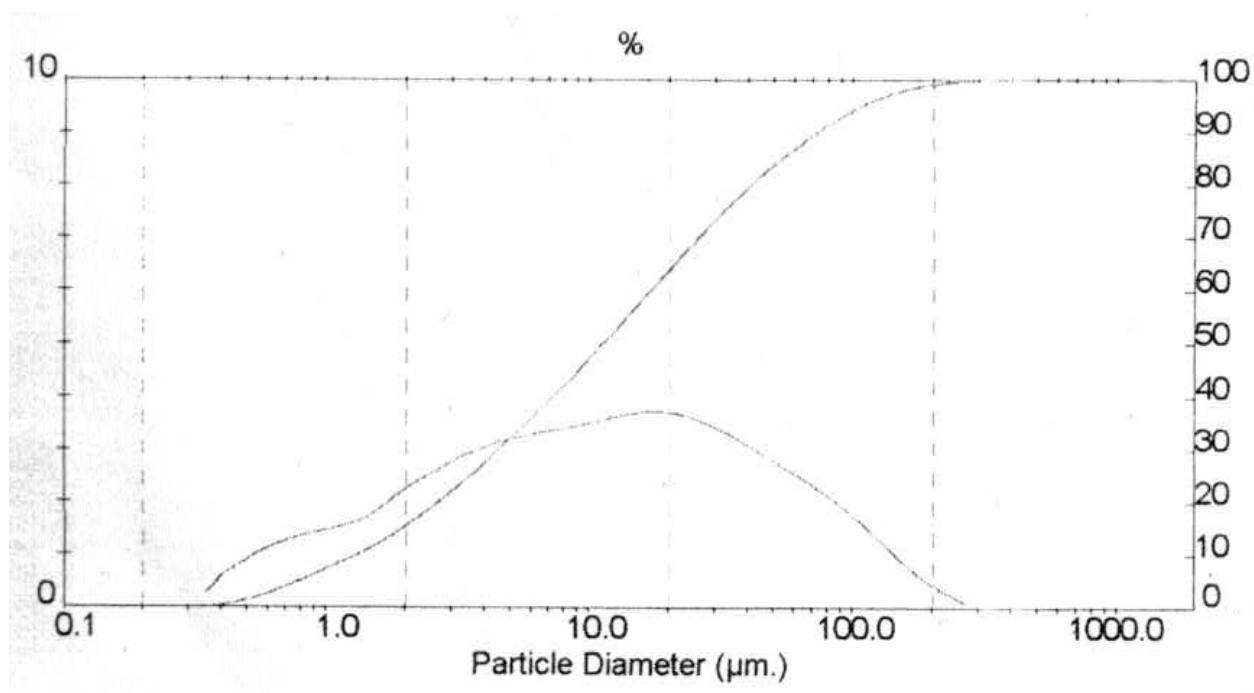


Рисунок 2.5. Функция распределения частиц диоксида титана (опыт №2)

Микрофотографии частиц диоксида титана представлены на рис. 2.6;

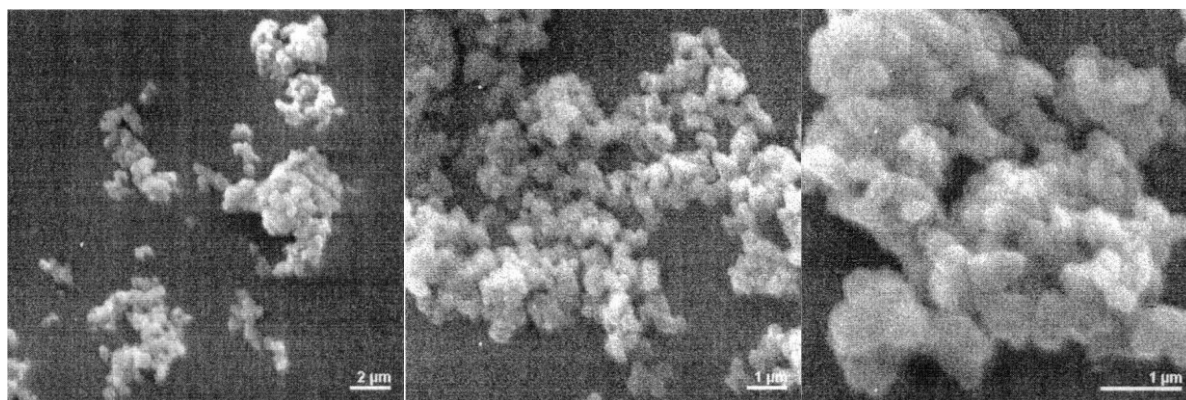


Рисунок 2.6. Микрофотографии частиц диоксида титана (опыт № 2)

Средний размер частиц диоксида титана – 26.07 мкм.

3. Для опыта №3 из табл. 2.1:

Функция распределения частиц диоксида титана представлена на рис. 2.7;

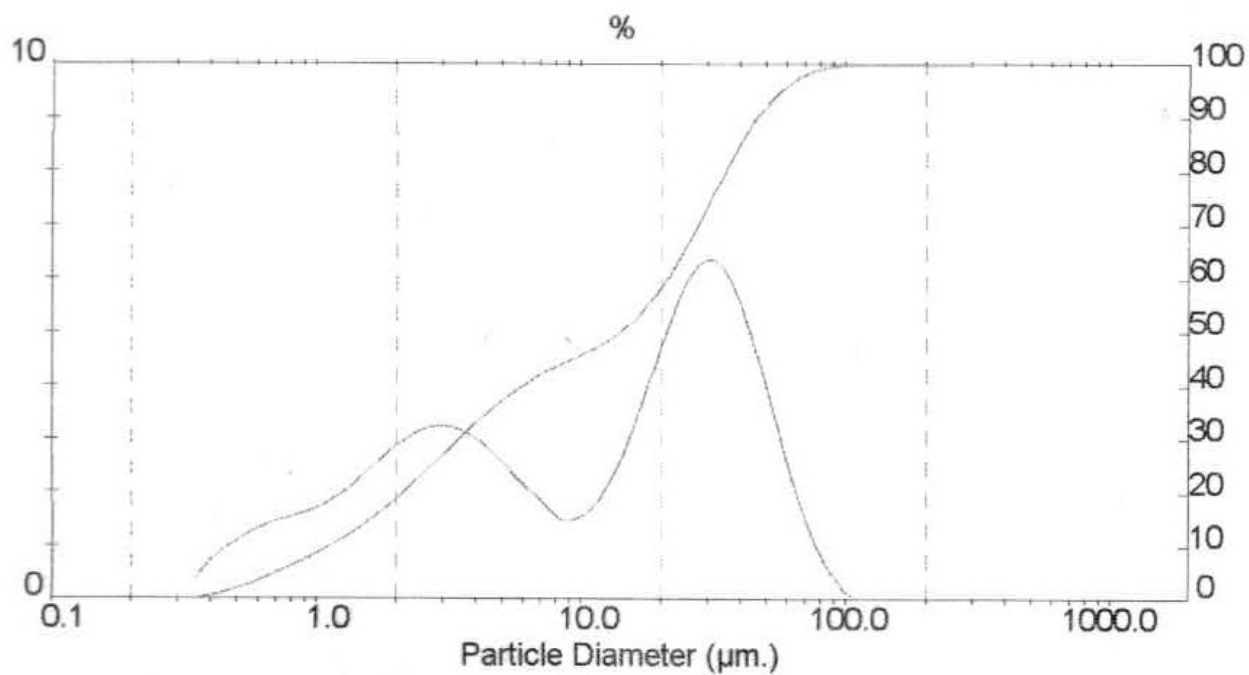


Рисунок 2.7. Функция распределения частиц диоксида титана (опыт № 3)

Микрофотографии частиц диоксида титана представлены на рис. 2.8;

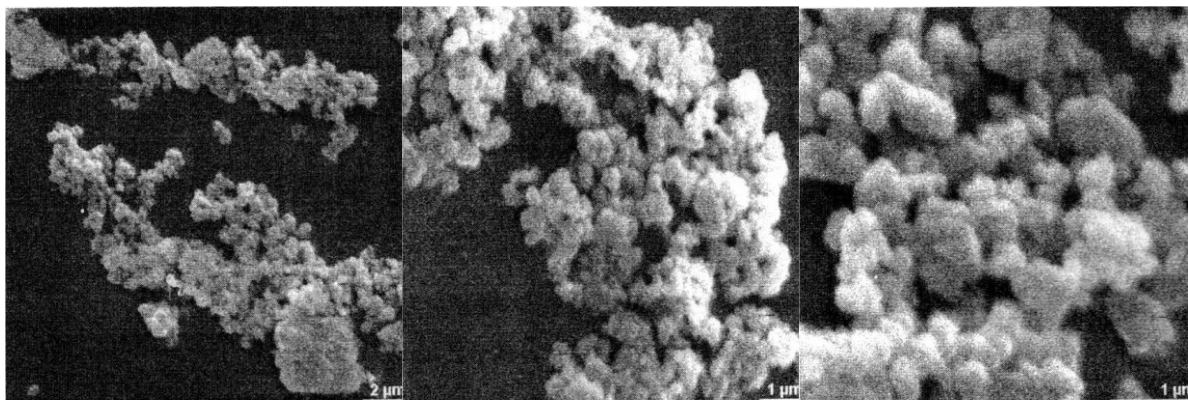


Рисунок 2.8. Микрофотографии частиц диоксида титана (опыт № 3)

Средний размер частиц диоксида титана – 19.32 мкм .

4. Для опыта №4 из табл. 2.1:

Функция распределения частиц диоксида титана представлена на рис. 2.9;

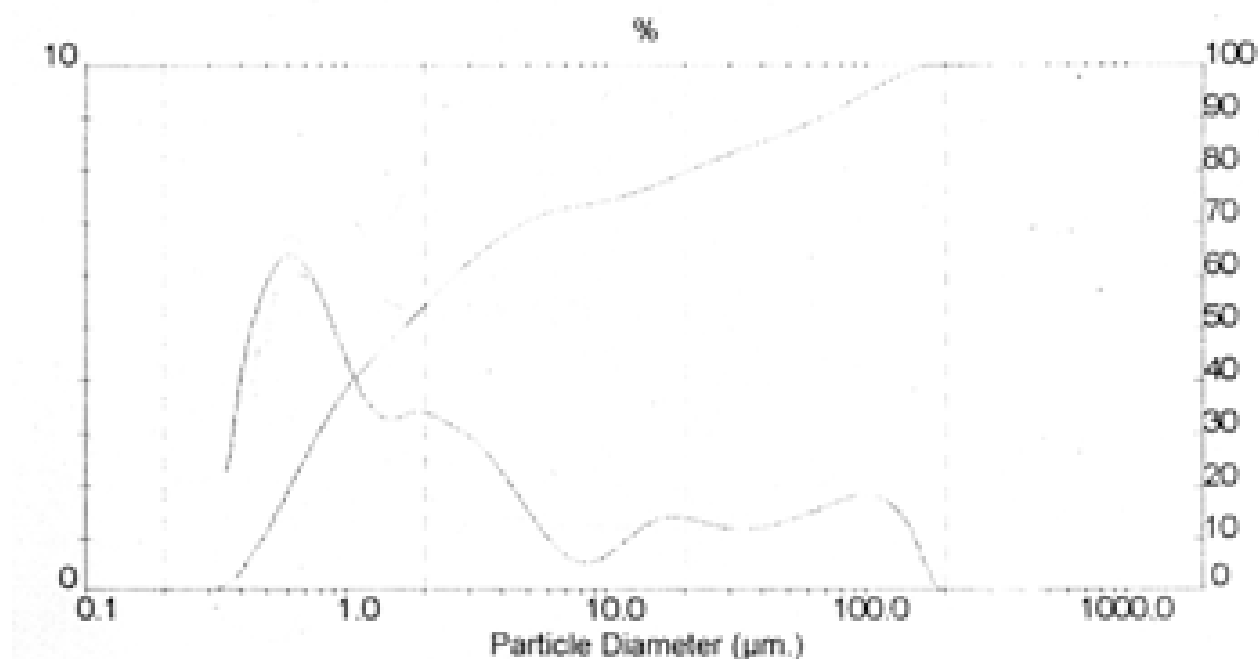


Рисунок 2.9. Функция распределения частиц диоксида титана (опыт № 4)

Микрофотографии частиц диоксида титана представлены на рис. 2.10;

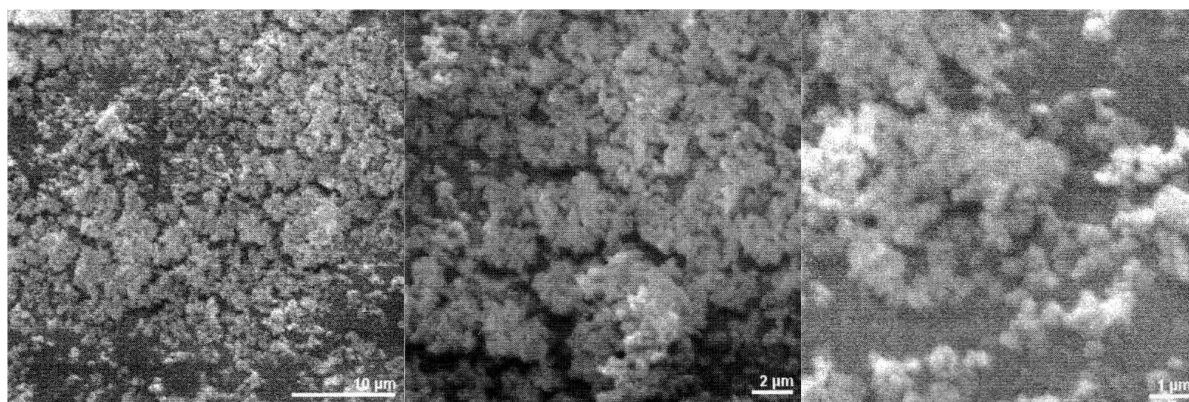


Рисунок 2.10. Микрофотографии частиц диоксида титана (опыт № 4)

Средний размер частиц диоксида титана – 16.56 мкм .

Аналогичным образом были определены средние размеры частиц диоксида титана для опыта № 5. Таким образом, в результате первой серии экспериментов были получены частицы микрометровых размеров (14 – 26 мкм), поэтому для последующих опытов с целью получения частиц нанометровых размеров нужно было найти другой стабилизатор.

Последующие эксперименты производились с использованием в качестве стабилизатора азотной кислоты, винной кислоты, натрасола (5% гидроксидцеллюлозы), дехитона, а также с использованием глицерина и лаурилсульфата натрия с мольными соотношениями компонентов, отличными от первой серии опытов. В табл. 2.2 представлены мольные соотношения компонентов и их количества для проведения синтеза наночастиц диоксида титана с использованием в качестве стабилизатора азотной кислоты.

Таблица 2.2.

Мольные соотношения ТБОТ:спирт:H₂O:HNO₃

№	Соотношение компонентов: ТБОТ:спирт:H ₂ O:HNO ₃	Масса ТБОТ, г	Масса спирта, г	Масса H ₂ O, г	Масса HNO ₃ , г
1	1:4:100:0.5	13.72	7.43	72.66	1.27
2	1:4:200:0.5	7.48	4.05	79.2	0.69
3	1:4:25:0.5	30.32	16.36	40.01	2.8
4	1:4:25:0.25	30.25	16.51	40.39	1.41

Определение размеров наночастиц диоксида титана проводили методом динамического светорассеяния (фотон-корреляционной спектроскопии) [69] на установке ФК-22, которая включает в себя He-Ne лазер с длиной волны света 632.8 нм и мощностью излучения 5 мВт, фотометр Ф-221 и цифровой коррелятор «UNICOR SP», содержащий 128 быстродействующих канальных процессоров для вычисления корреляционной функции в реальном масштабе времени (до 100 нс). Диапазон измерения: 3 нм – 3 мкм, молекулярные массы от 10⁴ до 10¹³ Дальтон. Сигнал от коррелятора поступал в компьютер, где обрабатывался с помощью программного пакета Photocor. Выходными данными расчета являются коэффициент диффузии, средний гидродинамический радиус наночастиц и параметры полидисперсности.

В табл. 2.3 представлены результаты двух серий проведенных исследований по получению частиц диоксида титана золь-гель методом.

Таблица 2.3.

Условия и результаты проведения экспериментальных исследований

№	pH	Наименование	Молярные соотношения компонентов	Термообработка (58÷60°C)	Сушка	Размер частиц, нм
1	1.96	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:100:0.5	60°C	25°C	12
2	1.96	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:200:0.5	60°C	25°C	11
3	1.64	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:25:0.5	нет	25°C	15
4	1.98	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:HNO ₃	1:4:25:0.25	нет	25°C	14
5	2.8	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:винная кислота	1:4:100:0.5	60°C	25°C	>1000
6	4.7	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:натросол	1:4:200:0.5	60°C	25°C	>1000
7	4.8	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:натросол	1:4:100:0.25	80°C	термошкаф (80°C)	>1000
8	5.3	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:натросол	1:4:100:0.5	80°C	термошкаф (80°C)	>1000
9	4.85	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:натросол	1:4:200:0.5	60°C	25°C	>1000
10	2.0	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:дехитон	1:4:100:0.25	60°C	25°C	>1000
11	1.8	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:дехитон	1:4:100:0.25	60°C	25°C	>1000
12	2.7	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:ЛСН	1:4:3:1.5	75°C	25°C	>1000
13	2.5	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:ЛСН	1:4:3:3	75°C	термошкаф (115°C)	>1000
14	2.6	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:ЛСН	1:4:3:1.5	75°C	термошкаф (115°C)	>1000
15	2.8	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:ЛСН	1:4:3:3	75°C	25°C	>1000
16	2.1	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:глицерин	1:4:12:1.2	60°C	25°C	>1000
17	-	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O	1:4:12	нет	25°C	>1000
18	-	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:глицерин	1:4:10:0.25	нет	25°C	>1000
19	-	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:ЛСН	1:4:10:0.03	нет	25°C	>1000
20	-	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:ЛСН	1:9:10:0.05	нет	25°C	>1000
21	-	ТБОТ:iPrOH:H ₂ O:ЛСН	1:18:11:0.067	нет	25°C	>1000

Из табл. 2.3 видно, что агрегативная устойчивость получаемых золей (размер (радиус) частиц (14 – 15 нм)) при молярном соотношении компонентов [кислота]/[алкоксид], находящемся в диапазоне 0.25 – 0.5, а также при соотношении ([кислота]:[вода]) в диапазоне 0.01– 0.02.

2.3 Выводы по главе 2

В результате экспериментальных исследований найдены оптимальные условия получения наночастиц диоксида титана: в качестве стабилизатора используется азотная кислота, мольные соотношения компонентов [алкоксид]:[спирт]:[вода]:[азотная кислота] = [1:4:25:0.25] и [1:4:25:0.5], pH раствора ~1.64 – 1.98, температура процесса сушки ~25°C.

ГЛАВА 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

В главе 2 были экспериментальным путем определены условия и стабилизатор для получения наноразмерных частиц диоксида титана. Но возникает необходимость теоретического обоснования возможности получения, возможности определения условий для получения наноразмерных частиц диоксида титана. На вопросы, связанные с тем, что является движущей силой агрегации частиц, каковы условия для получения частиц заданного размера может помочь ответить термодинамический подход, основанный на принципе минимума производства энтропии системы [70-78].

3.1 Термодинамический подход для определения механизма агрегации

Рассмотрим двухфазную систему: жидкость, полидисперсные включения (частицы) в реакторе идеального смешения. В системе происходит процесс агрегации включений. На основе аппарата механики гетерогенных сред запишем законы сохранения массы, импульса и энергии для сплошной и дисперсной фаз, полученные в [72, 75]:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho_1 v_1) = 0,$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(f v_2) = \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) d\mu - f(r) \int_0^\infty K(\mu, r) f(\mu) d\mu,$$

$$\rho_1 \frac{d_1 \vec{v}_1}{dt} = -\alpha_1 \nabla P + \rho_1 \vec{F}_1 - \int_0^\infty \rho_2^0 f r \vec{f}_{(12)} dr;$$

$$\rho_2^0 f r \frac{D_2 \vec{v}_2}{Dt} = -f r \nabla P + \rho_2^0 f r \vec{F}_2 + \rho_2^0 f r \vec{f}_{(12)}$$

$$+ \rho_2^0 r \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) [\vec{v}_2(r - \mu, \mu) - \vec{v}_2(r)] d\mu;$$

$$\rho_1 \frac{d_1 u_1}{dt} = \int_0^\infty -q_{1\sigma} dr - \nabla q_1 + \frac{\alpha_1 P}{\rho_1^0} \frac{d_1 \rho_1^0}{dt} + \int_0^\infty \chi_1 \rho_2^0 f r \vec{f}_{(12)} (v_1 - v_2) dr ;$$

$$\rho_2^0 f r \frac{D_2 u_2}{Dt} = -q_{2\sigma} + \frac{f r P}{\rho_2^0} \frac{d}{dt} \rho_2^0 + \chi_2 \rho_2^0 f r f_{(12)} (v_1 - v_2) + \rho_2^0 \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) \times \left\{ \mu \frac{[v_2(\mu) - v_2(r)]^2}{2} + (r - \mu) \frac{[v_2(r - \mu) - v_2(r)]^2}{2} \right\} d\mu; \quad (3.1)$$

$$f \frac{D_2 u_\sigma^1}{Dt} = q_{1\sigma} + q_{2\sigma} + \rho_2^0 r \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) [u_2(\mu, r - \mu) - u_2(r)] d\mu + \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) [u_\sigma^1(r - \mu, \mu) - u_\sigma^1(r)] d\mu,$$

где ρ_1 – средняя плотность сплошной фазы; $f(r)$ – функция распределения частиц по размерам (объемам); α_1 – объемное содержание сплошной фазы; r, μ – объемы частиц; $\vec{v}_1(r), \vec{v}_2(r)$ – скорости движения сплошной фазы частиц с размером (объемом) r ; ρ_2^0 – истинная плотность дисперсной фазы; \vec{F}_i – массовая сила, действующая на i -ую фазу; $\vec{f}_{(12)}$ – сила взаимодействия между сплошной фазой и включениями; P – давление; $q_{1\sigma}, q_{2\sigma}$ – потоки тепла от сплошной фазы к поверхности раздела фаз, от межфазной поверхности к частице; u_1, u_2 – удельные внутренние энергии сплошной среды и частицы размером (объемом) r ; u_σ^1 – поверхностная энергия, приходящаяся на одно включение; $u_2(\mu, r - \mu)$ – удельная внутренняя энергия частицы размера r , образовавшейся за счет агрегации частиц с размерами μ и $r - \mu$; $u_\sigma^1(r - \mu, \mu)$ – поверхностная энергия частиц, образовавшихся за счет агрегации частиц с размерами μ и $r - \mu$; q_1 – поток переноса тепла в сплошной фазе; χ_2 – доля кинетической энергии смеси из-за силового взаимодействия сплошной фазы и частицы, переходящая непосредственно во внутреннюю энергию частицы, $\chi_1 + \chi_2 = 1$; $K(r, \mu)$ – вероятность агрегации включений с объемами r и μ ; $K(r, \mu)$ – функция, которая называется константа агрегации; $f(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$; $\rho_2^0 r v_2(r - \mu, \mu) = \rho_2^0 \mu v_2(\mu) + \rho_2^0 (r - \mu) v_2(r - \mu)$; $\rho_2^0 r u_2(r - \mu, \mu) = \rho_2^0 \mu u_2(\mu) +$

$\rho_2^0(r - \mu)u_2(r - \mu)$. Первое уравнение – уравнение сохранения массы несущей фазы. Второе – уравнение баланса числа включений, причем выражение в правой части характеризует изменение числа включений за счет агрегации, первое слагаемое представляет приход включений в фазу r за счет агрегации включений с размерами (объемами) $r-\mu$, μ ; второе слагаемое в правой части определяет уход из r фазы за счет агрегации включения размера r с включениями дисперсной фазы. Третье и четвертое – уравнения движения несущей и r (частиц размера r) фаз. Первые два слагаемых в правой части данных уравнений характеризуют влияние внешних поверхностных и массовых сил, действующих на соответствующую фазу; третье слагаемое определяет влияние сил вязкостного трения между несущей фазой и r фазами; последнее слагаемое представляет изменение импульса рассматриваемой фазы за счет агрегации включений. Пятое, шестое, седьмое – уравнения изменения внутренней энергии несущей и r фаз и поверхностной энергии поверхности раздела включения объемом r . Первые три слагаемых в правой части уравнения изменения внутренней энергии несущей фазы характеризуют приток (отток) тепла за счет теплообмена с поверхностью раздела дисперсной фазы, за счет собственно теплопроводности в самой несущей фазе; последние слагаемые представляют переход части кинетической энергии за счет силового взаимодействия несущей и r фаз. Последнее слагаемое в правой части уравнения изменения внутренней энергии r фазы представляет переход во внутреннюю энергию кинетической энергии при столкновении включений, происходящих при неравных скоростях. Последние слагаемые в седьмом уравнении определяют приток (отток) тепла к поверхности раздела за счет агрегации включений.

Используем предположение о локальном термодинамическом равновесии в пределах фаз, примем допущение об аддитивности энтропии смеси по массам входящих в смесь фаз. Тогда можно определить удельную энтропию смеси [72, 75]:

$$\rho s = \rho_1 s_1 + \int_0^R \rho_2^0 s_2 r f(r) dr + \int_0^R s_\sigma^1 f(r) dr, \quad (3.2)$$

где s – энтропия смеси, s_1 – энтропия сплошной фазы, s_2 – энтропия r -фазы, s_σ^1 – энтропия раздела фаз.

Условие локального равновесия в пределах каждой фазы приводит к соотношению Гиббса для вещества фазы, которое можно представить в виде [72, 76-78]:

$$\rho_i T_i \frac{d_i s_i}{dt} = \rho_i \frac{du_i}{dt} - \frac{\alpha_i P}{\rho_i^0} \frac{d_i \rho_i}{dt} - \rho_i \mu_{ik} \frac{dc_{ik}}{dt}, \quad (3.3)$$

где μ_{ik} – химический потенциал k -го компонента в i -й фазе, c_{ik} – концентрация k -го компонента в i -й фазе.

Получим диссипативную функцию производства энтропии полидисперсной среды, в которой происходят агрегации включений. Принимая гипотезы аддитивности основных термодинамических характеристик по массам фаз и локального теплового равновесия каждой из фаз, но отсутствия равновесия в системе в целом, и, используя соотношения Гиббса (3.3) и систему уравнений сохранения фаз (3.1), запишем явное выражение для субстанциональной производной энтропии смеси, в которой происходят агрегации включений [72, 75]:

$$\rho \frac{Ds}{Dt} = \rho \frac{Ds^{(e)}}{Dt} + \rho \frac{Ds^{(i)}}{Dt}, \quad (3.4)$$

где

$$\rho \frac{Ds^{(e)}}{Dt} = -\nabla \left(\frac{q_1}{T_1} \right) \quad (3.5)$$

есть приращение энтропии смеси за счет притока энтропии извне из-за теплообмена с внешней средой;

$$\begin{aligned} \sigma = \rho \frac{Ds^{(i)}}{Dt} = & \frac{1}{T_1} \tau^{kl} e_1^{kl} - \frac{q_1}{T_1^2} \text{grad } T_1 + \frac{1}{T_1} \int_0^R \rho_2^0 f r f_{12} (v_1 - v_2) dr + \int_0^R q_{1\sigma} \left(\frac{1}{T_\sigma} - \right. \\ & \left. \frac{1}{T_1} \right) + \int_0^R q_{2\sigma} \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_2} \right) + \int_0^\infty \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) \times \left\{ \left[\frac{\bar{F}_{\mu, r-\mu}}{T_{\mu, r-\mu}} - \frac{\bar{F}_2}{T_2} \right] + \right. \\ & \left. \bar{u}_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_\sigma} \right) + \bar{u}_{\mu, r-\mu} \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_{\mu, r-\mu}} \right) + \rho_2^0 \left[\mu \frac{(v_2(\mu) - v_2(r))^2}{2T_2} + (r - \right. \right. \\ & \left. \left. \mu) \frac{(v_2(r-\mu) - v_2(r))^2}{2T_2} \right] \right\} d\mu dr \end{aligned} \quad (3.6)$$

есть производство энтропии полидисперсной смеси, в которой происходят процессы: трения в несущей фазе, переноса тепла за счет теплопроводности в несущей фазе, силового взаимодействия между несущей фазой и включениями, переноса тепла через поверхность раздела фаз и агрегация включений. Здесь

$$\begin{aligned}\bar{F}_2 &= \bar{u}_2 - T_2 s_2; \bar{F}_{\mu, r-\mu} = \bar{u}_{\mu, r-\mu} - T_{\mu, r-\mu} s_{\mu, r-\mu}; \\ \bar{a}_2 &= \rho_2^0; r a_2(r) + a_\sigma^1(r), (a = u, s); \\ \bar{a}_{\mu, r-\mu} &= [\rho_2^0 \mu a_2(\mu) + a_\sigma^1(\mu)] + [\rho_2^0 (r - \mu) a_2(r - \mu) + a_\sigma^1(r - \mu)], \\ &(a = u, s),\end{aligned}$$

где T_1, T_2, T_σ – температуры сплошной, r -фазы и σ -фазы соответственно; $T_{\mu, r-\mu}$ – температура частицы, образовавшейся за счет агрегации частиц с размерами $\mu, r - \mu$.

Производство энтропии является диссипативной функцией и представляет собой сумму произведений термодинамических потоков J_i на термодинамические движущие силы X_i необратимых процессов, протекающих в системе:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N J_i X_i. \quad (3.7)$$

Запишем отдельно термодинамические потоки и соответствующие им движущие силы в табл. 3.1:

Таблица 3.1.

Термодинамические потоки и движущие силы

Потоки	Силы
Тензоры	
τ_1^{kl} - поток вязких напряжений в сплошной фазе	e_1^{kl}/T_1 - приведённый тензор скоростей деформаций
Векторы	
f_{12} - поток силы взаимодействия между сплошной фазой и r -фазой: $f_{12} = L(v_1 - v_2)$	$(v_1 - v_2)$ - движущая сила взаимодействия между сплошной фазой и r -фазой
q_1 - поток тепла внутри сплошной фазы:	$-\text{grad}T_1$ - движущая сила переноса тепла

$q_1 = -\lambda \text{grad} T_1$ - закон Фурье	в сплошной фазе
Скаляры	
$q_{1\sigma}$ - поток тепла от сплошной фазы к поверхности раздела фаз: $q_{1\sigma} = L_{1\sigma}(T_1 - T_\sigma)$	$(T_1 - T_\sigma)$ - движущая сила теплопереноса между сплошной фазой и поверхностью раздела фаз
$q_{2\sigma}$ - поток тепла от межфазной поверхности к включению (частице): $q_{2\sigma} = L_{2\sigma}(T_\sigma - T_2)$	$(T_\sigma - T_2)$ - движущая сила теплопереноса между межфазной поверхностью и включением
$J_{\text{ар}}$ - термодинамический поток агрегации включений размера (объема) μ с включениями размера $r - \mu$: $J_{\text{ар}} = K(\mu, r - \mu)f(\mu)d\mu$	$X_{\text{ар}} = \left[\frac{\bar{F}_{\mu, r-\mu}}{T_{\mu, r-\mu}} - \frac{\bar{F}_2}{T_2} \right] + \bar{u}_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \bar{u}_{\mu, r-\mu} \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_{\mu, r-\mu}} \right) + \rho_2^0 \left[\frac{\mu(v_2(\mu) - v_2(r))^2}{2T_2} + (r - \mu) \frac{(v_2(r-\mu) - v_2(r))^2}{2T_2} \right]$ - движущая сила агрегации включений размера (объема) μ с включениями размера $r - \mu$

Рассмотрим термодинамическую движущую силу и поток агрегации. По определению $J_{\text{ар}} = K(\mu, r - \mu)f(\mu)d\mu$ - поток включений размером (объемом) μ к включению размера $(r-\mu)$. Используя соотношение Онзагера[75], представим термодинамический поток в виде:

$$J_{\text{ар}} = LX_{\text{ар}}f(\mu)d\mu, \text{ т.е. } K(\mu, r - \mu) = LX_{\text{ар}} = L(U_2 - U_1), \quad (3.8)$$

где L - феноменологический коэффициент.

Движущая сила агрегации включений размером μ и $(r-\mu)$ имеет вид:

$$X_{\text{ар}} = \left[\frac{\bar{F}_{\mu, r-\mu}}{T_{\mu, r-\mu}} - \frac{\bar{F}_2}{T_2} \right] + \bar{u}_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \bar{u}_{\mu, r-\mu} \left(\frac{1}{T_\sigma} - \frac{1}{T_{\mu, r-\mu}} \right) + \rho_2^0 \left[\frac{\mu(v_2(\mu) - v_2(r))^2}{2T_2} + (r - \mu) \frac{(v_2(r-\mu) - v_2(r))^2}{2T_2} \right], \quad (3.9)$$

где $T_{\mu, r-\mu}$ - температура включения, образованного за счет слияния включений размерами (объемами) μ и $r-\mu$.

Рассмотрим изотермический случай $T_2 = T_\sigma = T_{\mu, r-\mu}$. Учитывая принятые соотношения, движущая сила агрегации приводится к виду [72, 75]:

$$X_{\text{ар}} = \frac{1}{T} \left\{ [-\bar{F}_2 + \bar{F}_{\mu, r-\mu}] + \rho_2^0 \left[\mu \frac{(v_2(\mu) - v_2(r))^2}{2} + (r - \mu) \frac{(v_2(r-\mu) - v_2(r))^2}{2} \right] \right\}; \quad (3.10)$$

первое слагаемое характеризует понижение свободной энергии системы за счет возникновения в результате агрегации включений поверхности раздела фаз и совпадает с общепринятым определением движущей силы агрегации через убыль свободной энергии, рассмотренным в [79]; второе слагаемое характеризует вклад скоростной неравновесности включений в движущую силу.

Дадим определение расклинивающего давления через производную свободной энергии системы по толщине слоя сплошной фазы [80]:

$$\Pi(h) = -\frac{dF(h)}{dh}, \quad (3.11)$$

где h – слой сплошной фазы, заключенный между включениями, стремящихся к агрегации.

Проинтегрируем соотношение (3.11) от h до ∞ :

$$\bar{F}_{\mu, r-\mu} - \bar{F}_2 = -\int_h^\infty \Pi(h) dh. \quad (3.12)$$

где $\Pi(h)$ рассчитана на единицу площади контакта включений S_k [80].

Формулу (3.12) можно записать иначе [79]:

$$-\int_n^\infty \Pi dh = -(U_e + U_m + U_s) = -U_1, \quad (3.13)$$

где U_1 – энергия взаимодействия включений, причем составляющая U_e – энергия электростатического отталкивания, U_m – ван-дер-ваальсова составляющая энергии взаимодействия, U_s – структурная составляющая энергии взаимодействия.

Обозначим работу внутренних сил дисперсной фазы, идущую на агрегацию включений через U_2 :

$$U_2 = \rho_2^0 \left\{ \mu \frac{(v_2(\mu) - v_2(r))^2}{2} + (r - \mu) \frac{(v_2(r - \mu) - v_2(r))^2}{2} \right\}. \quad (3.14)$$

При рассмотрении процессов агрегации наночастиц и принимая, что включения являются наноразмерными, а их скорости (без учета наложения на систему турбулентных возмущений, возникающих при перемешивании среды) лежат в основном диапазоне

$$[v_{\text{вер}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, v_{\text{кв}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}], \quad (3.15)$$

где $v_{\text{вер}}$ – наиболее вероятная скорость теплового движения наноразмерных частиц массы m , $v_{\text{кв}}$ – средняя квадратичная скорость частиц массы m . То есть для наноразмерных частиц, подверженных тепловому движению U_2 (с учетом соотношений (3.14) – (3.15)) лежит в диапазоне $U_2 \in [kT, \frac{3}{2}kT]$. Для наноразмерных частиц, подверженных турбулентным пульсациям (возникающим за счет перемешивания), кинетическая энергия взаимодействия на порядок больше и находится в интервале

$$U_2 \in [10kT, 15kT], \quad (3.16)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Известно [30], что средняя энергия, приходящаяся на одну частицу на стадии образования геля, составляет примерно $17kT$.

С учетом (3.12)-(3.14) запишем движущую силу агрегации в виде

$$X_{\text{ар}}^{(1)} = U_2 - U_1. \quad (3.17)$$

Движущую силу агрегации также можно записать не как разность, а как отношение энергий:

$$X_{\text{ар}}^{(2)} = \frac{U_2}{U_1}. \quad (3.18)$$

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

$$\Omega = \frac{kT}{U_1(h_*)}, \quad (3.19)$$

где Ω - фактор эффективности, h_* – расстояние между частицами, на котором энергия взаимодействия U_1 достигает максимума.

Из этого выражения видно, что фактор эффективности Ω равен численно движущей силе процесса агрегации $X_{\text{ар}}^{(2)}$ для включений, движущихся с наиболее вероятной скоростью при броуновском движении.

Как было отмечено в литературном обзоре, общая энергия взаимодействия складывается из трех основных составляющих: энергий

электростатического отталкивания, межмолекулярного взаимодействия и структурной составляющей:

$$U_1(h) = U_e + U_m + U_s. \quad (3.20)$$

Для низких потенциалов поверхности частиц ($\varphi_\delta < 25$ мВ) энергия электростатического отталкивания имеет следующий вид [30] (см. соотношение (1.8)):

$$U_e = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 \cdot \varphi_\delta^2 \cdot a \cdot \ln(1 + \exp(-\chi h)), \quad (3.21)$$

где a_1 , a_2 – радиусы взаимодействующих частиц, $a = a_1 + a_2$ – сумма радиусов частиц, h – расстояние между частицами, ε – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная, φ_δ – потенциал поверхности частицы, χ – обратная дебаевская толщина ионной оболочки, которая рассчитывается по следующей формуле [30] (см. соотношение (1.9)):

$$\chi = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}}, \quad (3.22)$$

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) используют формулу [24, 29, 31 – 32] (см. соотношение (1.10)):

$$U_e = 64\pi\varepsilon\varepsilon_0 y^2 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \left(\frac{kT}{ze}\right)^2 \exp(-\chi h), \quad (3.23)$$

$$\text{где } y = \tanh\left(\frac{ze\varphi_\delta}{4kT}\right), \quad (3.24)$$

e – заряд электрона.

Энергия молекулярного притяжения записывается в виде [28] (см. соотношение (1.12)):

$$U_m = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h} + \frac{2a_1 a_2}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h + 2a_1 a_2} + \ln \frac{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h}{h^2 + 2a_1 h + 2a_2 h + 2a_1 a_2} \right), \quad (3.25)$$

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

Структурная составляющая рассчитывается по формуле [36-38] (см. соотношение (1.15)):

$$U_s = \pi a K_s l^2 \exp(-h/l), \quad (3.26)$$

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

Для двух частиц вычисляется величина энергетического барьера как максимум энергии взаимодействия $U_1(h)$. Этот максимум достигается на расстоянии h_* . Легко видеть, что для частиц малого размера, подверженных тепловому движению, от их размеров зависит только одна из составляющих движущей силы агрегации, а именно U_1 . Так как поток агрегации $J_{\text{аг}}$ можно представить в виде произведения феноменологического коэффициента на движущую силу агрегации $X_{\text{аг}}$, то зависимость константы агрегации для различных представлений движущих сил (3.17), (3.18) можно представить в виде: $K(a_1, a_2) = L_1 X_{\text{аг}}^{(1)}$ или $K(a_1, a_2) = L_1 X_{\text{аг}}^{(2)}$, где a_1, a_2 – радиусы наночастиц. Причем зависимость константы агрегации $K(a_1, a_2)$ от размеров частиц носит нелинейный характер. Видно из (3.20), что энергия электростатического отталкивания при $\varphi_\delta < 25 \text{ мВ}$ зависит линейно от суммы радиусов ($a_1 + a_2$), в то время как энергия притяжения за счет сил Ван-дер-Ваальса (3.25) и энергия отталкивания при $\varphi_\delta > 25 \text{ мВ}$ (3.23) носят нелинейный характер. Также анализируя соотношения для составляющих движущей силы агрегации, легко видеть, что константа агрегации будет зависеть от вида потенциала φ_δ (от его зависимости от рН среды).

3.2 Определение предельного размера включения на основе принципа минимума производства энтропии

В работах [72, 75, 78] показано, что состояние системы, характеризующееся минимальным производством энтропии, стационарно и устойчиво. Рассмотрим процесс агрегации включений, который происходит в реакторе идеального смешения. Математическая модель такого процесса имеет вид [75]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int_0^{r/2} K(\mu, r - \mu) f(\mu) f(r - \mu) d\mu - f(r) \int_0^\infty K(\mu, r) f(\mu) d\mu, \quad (3.27)$$

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

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

Пусть при определенном значении концентрации электролита в реакторе, при определенном значении рН среды через некоторое время после начального момента прекращается процесс агрегации в реакторе, и устанавливается стационарное состояние, т.е. функция распределения по размерам не меняется с течением времени. Состояние системы, характеризующееся минимальным производством энтропии:

$$\min \sigma, \quad (3.28)$$

стационарно и устойчиво.

Следует отметить, что движущая сила агрегации $X_{ар}$ имеет нелинейную зависимость от размеров агрегирующих частиц, от концентрации электролита, от электрокинетического потенциала (от его зависимости от рН среды), от расстояния между нановключениями. Расстояние между агрегирующими включениями играет важную роль в движущей силе агрегации. В зависимости от его значения сильно меняются составляющие движущей силы агрегации: энергия притяжения (3.25), энергия электростатического отталкивания (3.21, 3.23), структурная составляющая (3.26). Поэтому для выполнения требования (3.28) необходимо выполнение условия (необходимый признак минимума функции σ):

$$\frac{\partial \sigma}{\partial h} = 0, \quad (3.29)$$

т.е. $2LX_{ар} \frac{\partial X_{ар}}{\partial h} = 0$. Это условие обеспечивается следующими условиями:

$$X_{ар} = U_2 - U_1 = 0 \text{ или } U_1 = U_2, \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial X_{\text{ар}}}{\partial h} = \frac{\partial U_1}{\partial h} = 0. \quad (3.31)$$

Условие (3.31) отвечает достижению максимального значения энергии взаимодействия агрегирующих частиц при их сближении на расстоянии h_* . Т.е. h_* – то расстояние, на котором $U_1(h)$ достигает максимума. Условие (3.30) свидетельствует о том, что при достижении условия $U_2 = \max U_1(h)$ движущая сила агрегации становится равной нулю. Тогда система в соответствии с наложенными на нее условиями (рН среды, концентрация электролита) приходит в стационарное состояние, и размер частиц не меняется со временем.

Предельным размером в процессе агрегации систем назовем те размеры, которые удовлетворяют условиям (3.30) и (3.31) для частиц с внутренней энергией системы U_2 (находящейся в интервале $U_2 \in [10kT, 15kT]$), т.е. $\frac{U_2}{kT} = \frac{U_1}{kT} \in [10, 15]$. То есть определяем диапазон изменения размеров частиц, при котором процесс агрегации прекращается.

3.3 Алгоритмы для расчета механизма агрегации

По соотношениям (3.19)-(3.26), (3.30), (3.31) был разработан алгоритм для расчета энергий взаимодействия, фактора эффективности и предельного размера агрегирующих частиц.

Энергии взаимодействия частиц рассчитывались по формулам (3.20)-(3.26). Для расчета максимума энергии взаимодействия $U_1(h_*)$ использовался метод золотого сечения. Это метод поиска максимума или минимума действительной функции на заданном отрезке. Рассмотрим этот метод для случая поиска максимума функции.

Пусть задана функция $f(x): [a, b] \rightarrow \mathbf{R}, f(x) \in C([a, b])$. Для того, чтобы найти максимум функции, на первой итерации рассматриваемый отрезок делят в пропорции золотого сечения в обоих направлениях, то есть выбираются две точки x_1 и x_2 такие, что:

$$\frac{b-a}{b-x_1} = \frac{b-a}{x_2-a} = \varphi = \frac{1+\sqrt{5}}{2} \approx 1.618, \text{ где } \varphi \text{ — пропорция золотого сечения.}$$

Таким образом:

$$x_1 = b - \frac{b-a}{\varphi}, x_2 = a + \frac{b-a}{\varphi},$$

то есть точка x_1 делит отрезок $[a, x_2]$, а точка x_2 делит отрезок $[x_1, b]$ в пропорции золотого сечения. Это свойство используется при построении итеративного процесса. После этого тот из концов отрезка, к которому ближе та из точек x_1, x_2 , значение в которой минимально, отбрасывают. На следующей итерации в силу показанного выше свойства золотого сечения уже надо искать всего одну новую точку. Процедура продолжается до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность (длина отрезка будет меньше заданной величины точности, которая в наших измерениях равнялась 10^{-11} м).

Фактор эффективности столкновений вычисляется по формуле (3.19).

Для расчета зависимости предельного радиуса от рН среды использовался следующий алгоритм: рН пробегает значения от 1 до 6 с шагом 0.25-1. Для каждого значения рН начинается цикл, в котором радиус частиц пробегает значения от 0,1 до 1000 нм с шагом 0,1 нм, пока не найдется первый такой радиус, при котором $U_2 - U_1$ станет меньше 0. Это значение и будет предельным радиусом для данного рН и данной концентрации электролита. Результаты расчета сохраняются в файл.

По данному алгоритму была написана программа на языке программирования C++ в среде разработки Eclipse (ver. 3.7.2) и скомпилирована с помощью компилятора Eclipse (ver. 3.7.2). Данная программа использует память объемом в 10 Мб, приблизительное время расчета 5 сек.

3.4 Результаты расчета и обсуждение

Определение предельного размера частиц диоксида титана при $\text{pH} \in [1,64 - 2]$.

С помощью алгоритма и программы, описанных в параграфе 3.3, были произведены расчеты. В первой серии расчетов подбирался параметр K_S для структурной составляющей расклинивающего давления, исходя из экспериментальных данных по размеру получаемых частиц при различных концентрациях азотной кислоты (см. табл. 2.3). Определяли диапазон нахождения предельных размеров частиц TiO_2 при $\text{pH} \in [1,64 - 2]$, $T = 293\text{K}$, изменяя концентрацию азотной кислоты в интервале от 0.1 моль/л до 0.7 моль/л. На рис. 3.1 представлен диапазон, в котором находятся предельные размеры частиц диоксида титана при изменении концентрации азотной кислоты при $K_S = 2 \cdot 10^6 \text{H/м}^2$.

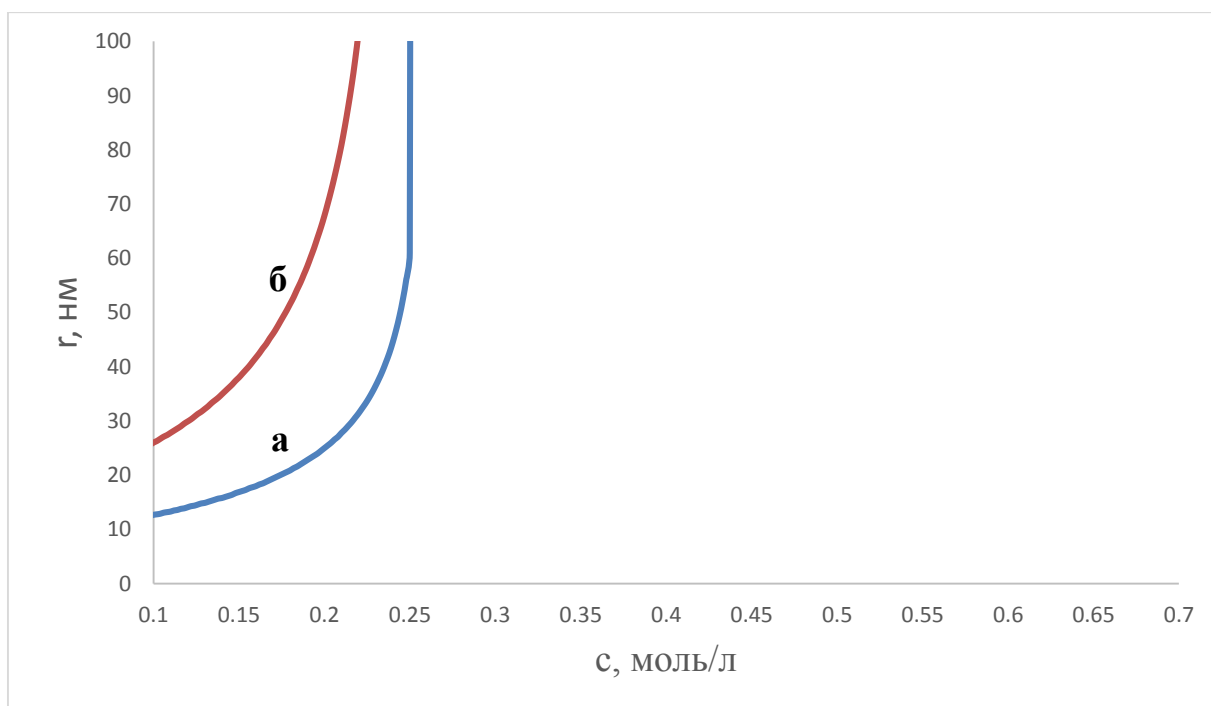


Рисунок 3.1. Зависимость предельных размеров частиц от концентрации электролита: а – барьер $10kT$, б – барьер $15kT$ при $\varphi_\delta = 90 \text{ мВ}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $K_S = 2 \cdot 10^6 \text{H/м}^2$

Из рис. 3.1 видно, что при данном значении K_S при $c > 0.25$ моль/л невозможно уже получить частицы нанометровых размеров, что не

соответствует экспериментальным данным (в опыте №3 из табл. 2.3 $c = 0.4$ моль/л, размер частиц равен 15 нм), то есть при данных условиях энергетический барьер между частицами слишком мал, а значит параметр K_s должен быть больше $2 \cdot 10^6 \text{Н/м}^2$. Это также свидетельствует о важности структурной составляющей расклинивающего давления, так как если ее и вовсе не учитывать, то энергетический барьер будет еще меньше, а значит быстрая агрегация будет наступать и для меньших концентраций азотной кислоты.

На рис. 3.2 представлен диапазон, в котором находятся предельные размеры частиц диоксида титана при изменении концентрации азотной кислоты при $K_s = 4 \cdot 10^6 \text{Н/м}^2$.

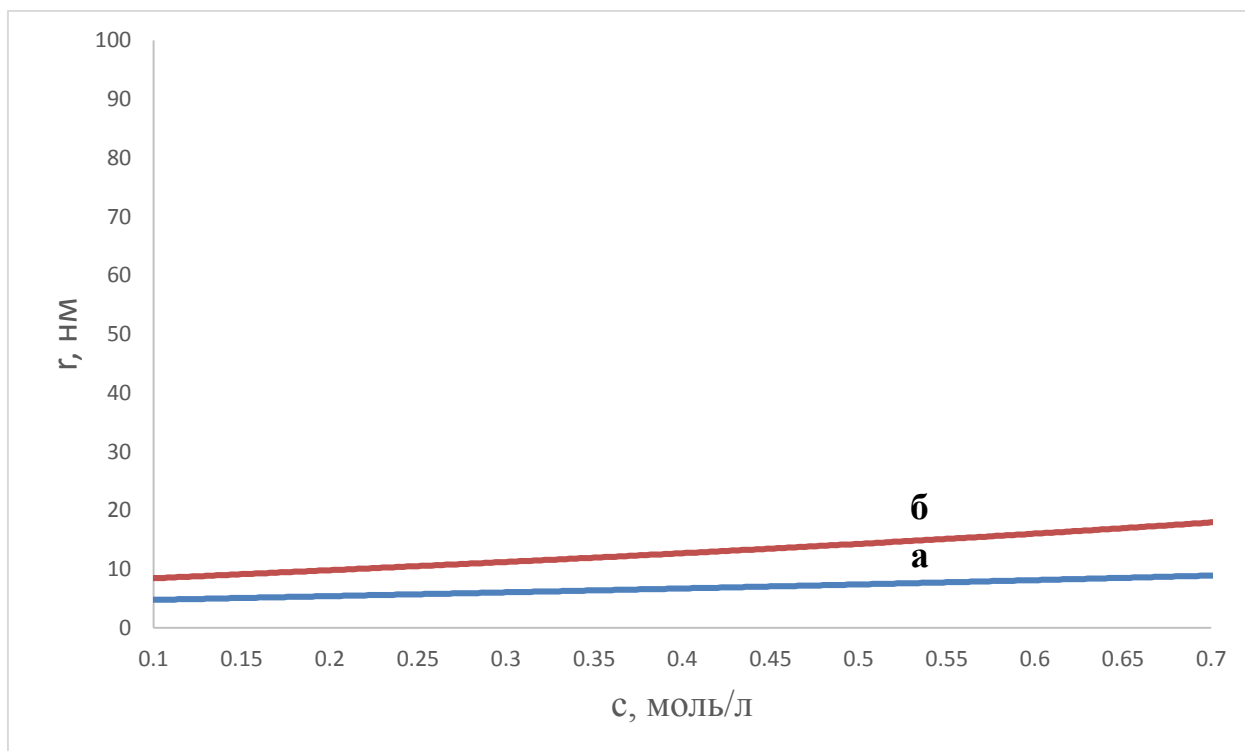


Рисунок 3.2. Зависимость предельных размеров частиц от концентрации электролита: а – барьер $10kT$, б – барьер $15kT$ при $\varphi_\delta = 90$ мВ, $T = 25$ °С, $K_s = 4 \cdot 10^6 \text{Н/м}^2$

Из рис. 3.2 видно, что при концентрации $c = 0,1$ моль/л размер агрегативно устойчивых частиц лежит в интервале (4.8 – 8.5 нм); при $c = 0.2$ моль/л в интервале (5.6 – 9.8 нм); при $c = 0.4$ моль/л в интервале (6.7 – 12.7 нм). Эти значения также не соответствуют экспериментальным данным,

приведенным в табл. 2.3 – они значительно ниже. Это означает, что энергетический барьер частиц слишком высок, то есть структурная составляющая слишком большая. Для того чтобы определить диапазон значений, которые может принимать параметр K_s , была написана программа, в которой перебирали значения параметра K_s и искали те из них, при которых первые 4 экспериментальные значения из табл. 2.3 лежат в полученных в результате расчета интервалах. В результате расчетов был получен интервал значений параметра K_s , который соответствует экспериментальным данным: $K_s \in (2.93 \cdot 10^6 - 3.28 \cdot 10^6 \text{ Н/ м}^2)$.

На рис. 3.3 представлен диапазон, в котором находятся предельные размеры частиц диоксида титана при изменении концентрации азотной кислоты при $K_s = 3 \cdot 10^6 \text{ Н/ м}^2$.

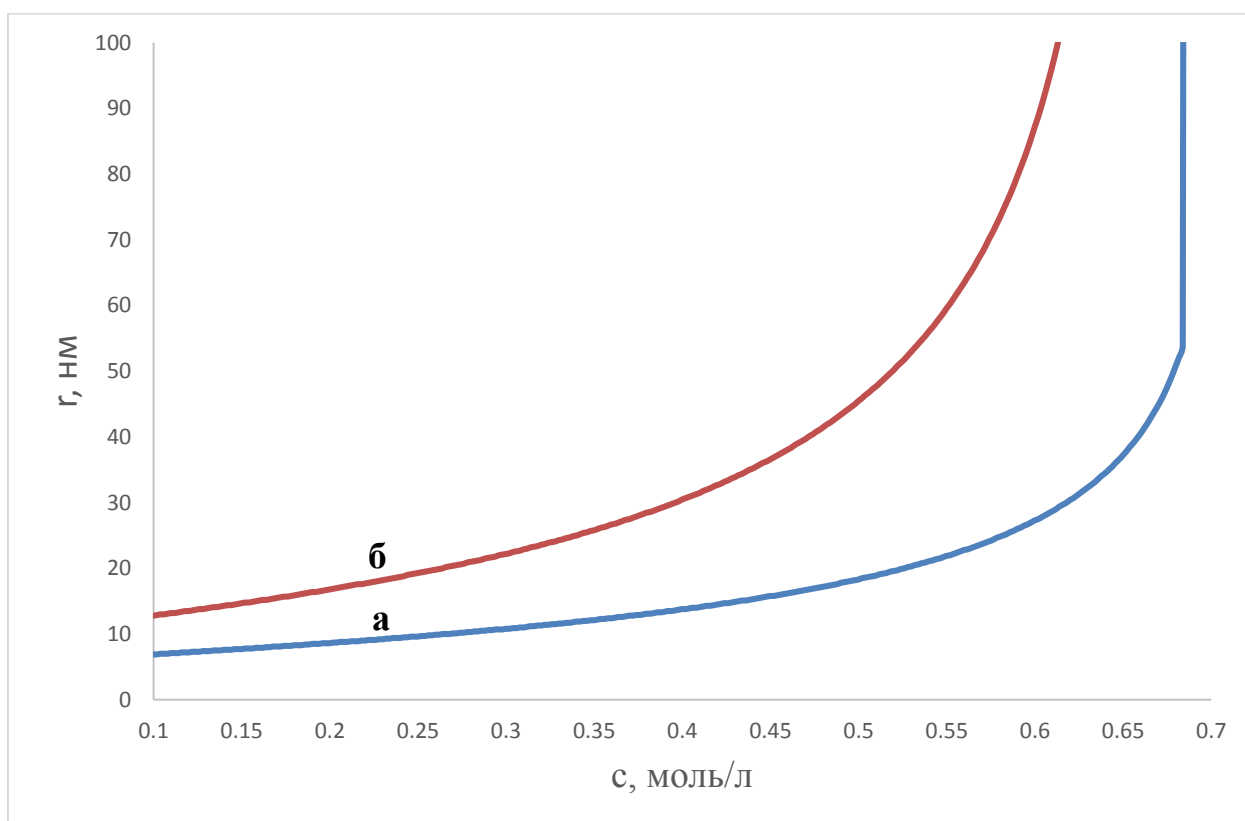


Рисунок 3.3. Зависимость предельных радиусов частиц от концентрации кислоты при $\varphi_\delta = 90 \text{ мВ}$, $T = 293 \text{ К}$: а – барьер 10 кТ , б – барьер 15 кТ

Из рис. 3.3 видно, что при концентрации $c = 0.1$ моль/л размер 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 $c = 0.55$ моль/л в интервале (21.9 – 59.6 нм). При концентрации, превышающей значение $c > 0.68$ моль/л, невозможно уже получить наноразмерные частицы диоксида титана и возникают все условия для протекания быстрой агрегации. Такая зависимость поведения предельных размеров частиц от концентрации электролита связана с поведением сил электростатического отталкивания при изменении концентрации азотной кислоты. Это влияние отображает формула (3.23). Концентрация азотной кислоты как электролита, введенного в систему, влияет на ионную силу раствора и таким образом оказывает влияние на дебаевскую толщину ионной оболочки частицы диоксида титана. С увеличением концентрации электролита уменьшается толщина диффузного слоя, и соответственно уменьшается сила отталкивания. Таким образом, результаты экспериментальных и теоретических исследований показали, что при $\text{pH} \in [1.64 - 2]$ при концентрации азотной кислоты в диапазоне $c \in [0.1 - 0.4$ моль/л] возможно получить агрегативно устойчивые размеры частиц TiO_2 , находящиеся в диапазоне (7 – 30 нм).

В следующей серии расчетов искали зависимость суммарной энергии взаимодействия от расстояния h для частиц одинакового фиксированного размера. На рис. 3.4 – 3.6 представлены графики полученных энергий, выраженных в единицах kT , для частиц с радиусом 5 нм, 10 нм, 20 нм, 50 нм при $\text{pH} \in [1.64 - 2]$, температуре 293 К, концентрации азотной кислоты $c \in [0.1 - 0.4$ моль/л] (что соответствует условиям опытов 2 – 4 из табл. 2.3).

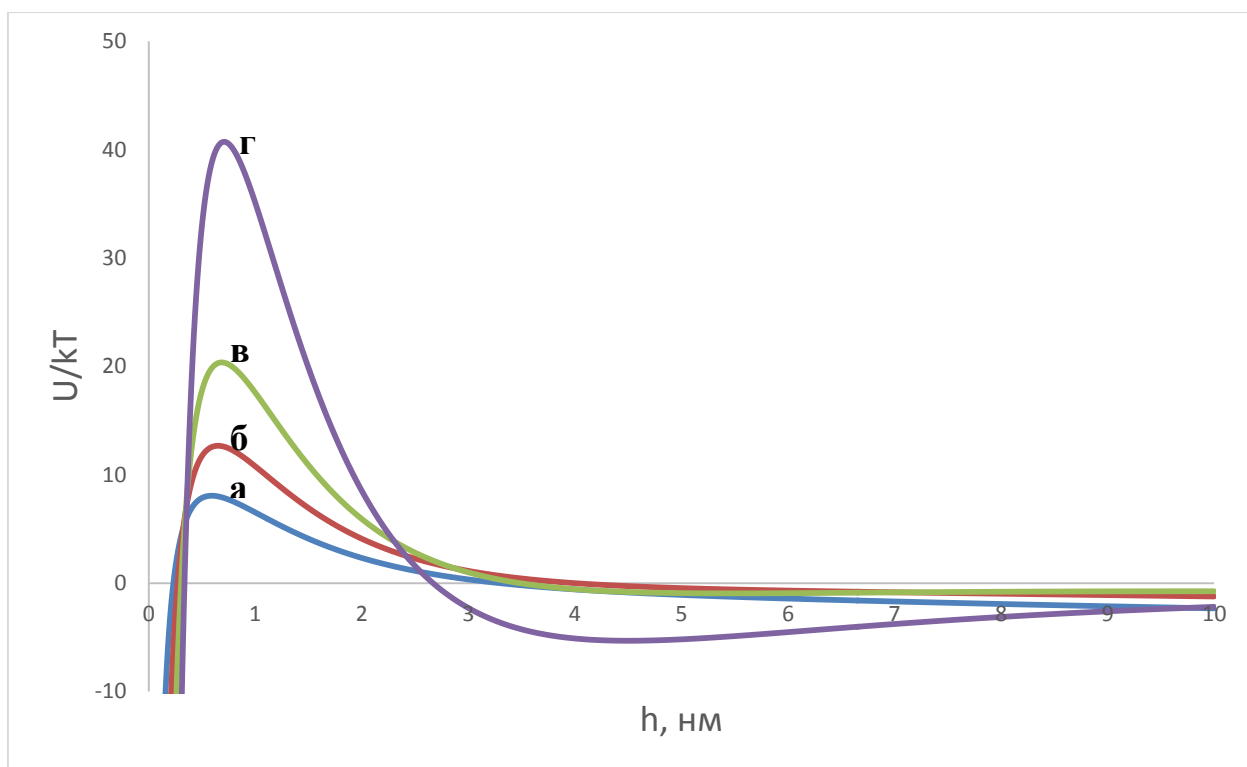


Рисунок 3.4. Зависимость энергии взаимодействия частиц TiO_2 радиуса: а – 5 нм, б – 10 нм, в – 20 нм, г – 50 нм от расстояния h при $\text{pH} = 1.96$, $c = 0.1$ моль/л (опыт №2 из табл. 2.3)

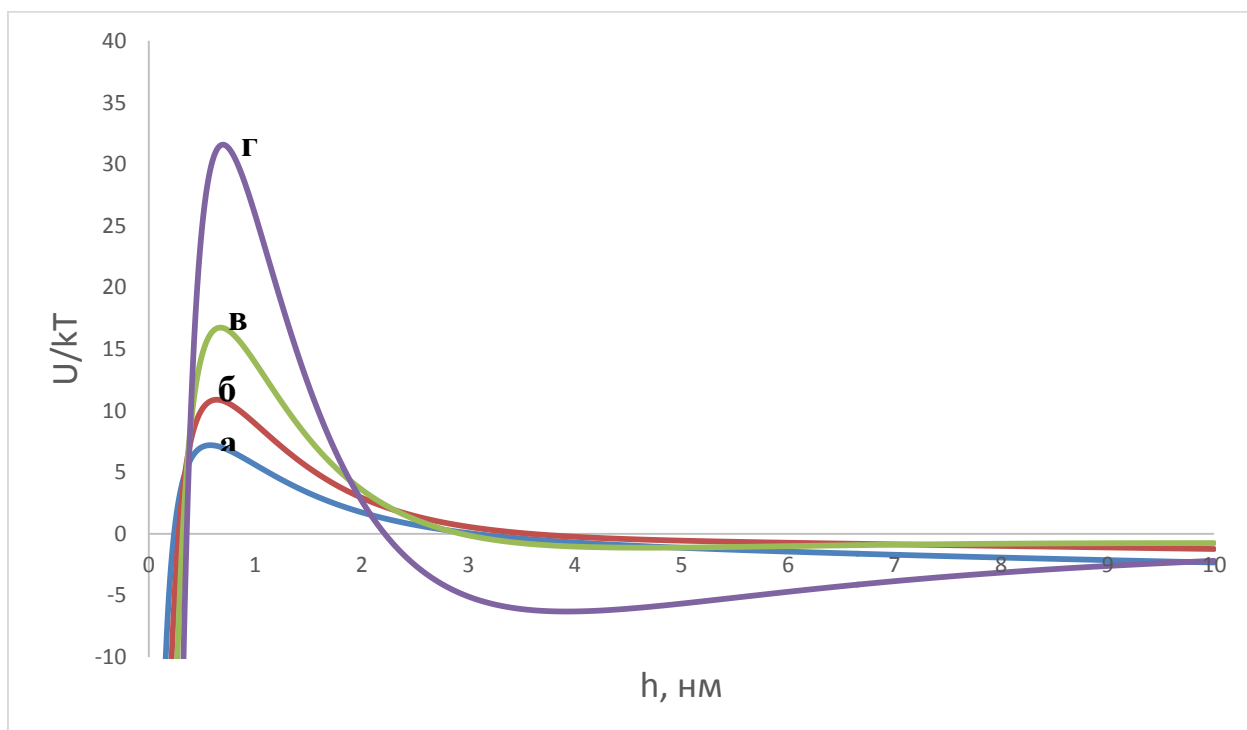


Рисунок 3.5. Зависимость энергии взаимодействия частиц TiO_2 радиуса: а – 5 нм, б – 10 нм, в – 20 нм, г – 50 нм от расстояния h при $\text{pH} = 1.98$, $c = 0.2$ моль/л (опыт №4 из табл. 2.3)

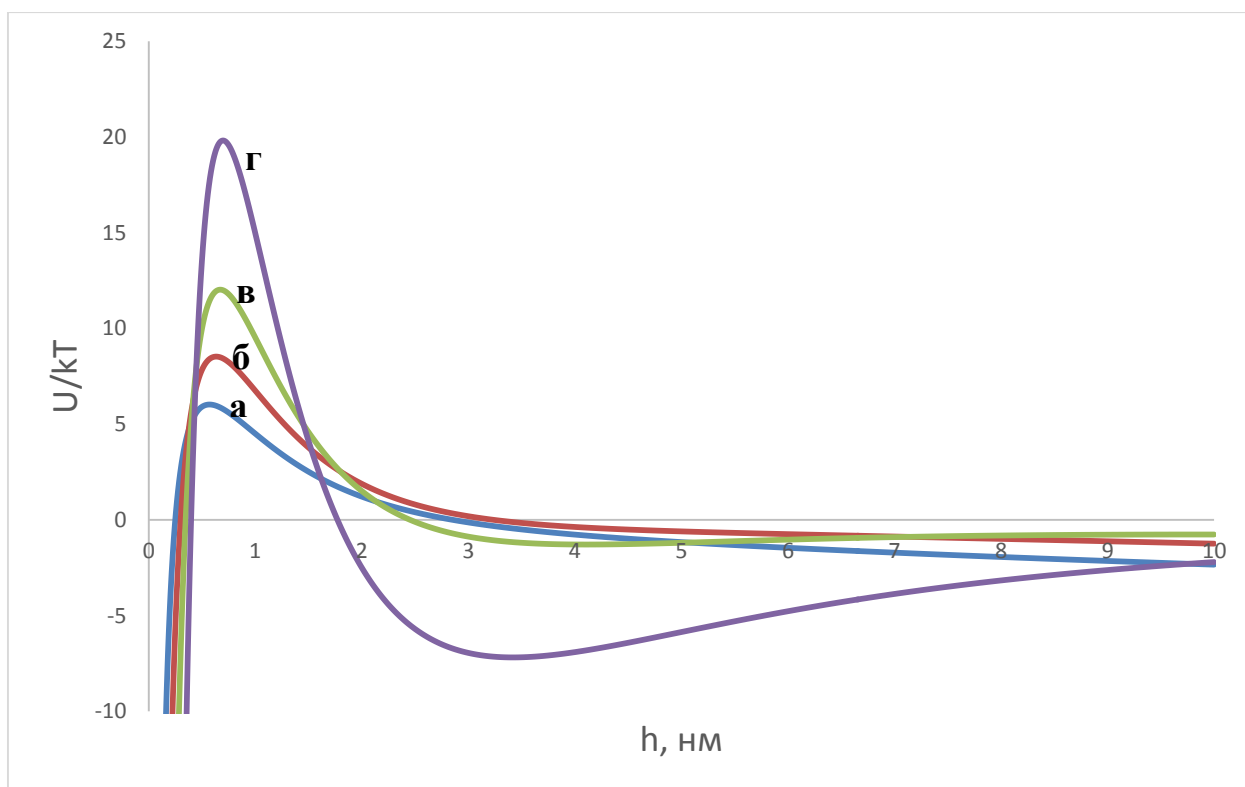


Рисунок 3.6. Зависимость энергии взаимодействия частиц TiO_2 радиуса: а – 5 нм, б – 10 нм, в – 20 нм, г – 50 нм от расстояния h при $\text{pH} = 1.64$, $c = 0.4$ моль/л (опыт №3 из табл. 2.3)

Видно из рис. 3.4 – 3.6, что все кривые имеют ярко выраженный максимум на расстояниях $h \in [0.57 - 0.71 \text{ нм}]$ и энергетические барьеры для частиц с размерами более 10 нм превышают $10kT$, что свидетельствует о высокой агрегативной устойчивости этих частиц в данных условиях.

На рис. 3.7 представлены зависимости составляющих энергии взаимодействия частиц TiO_2 радиуса 10 нм при условиях $\text{pH} = 2$, $c = 0.2$ моль/л. Видно, что большую роль при $\text{pH} = 2$ играют одновременно электростатическая и структурные составляющие.

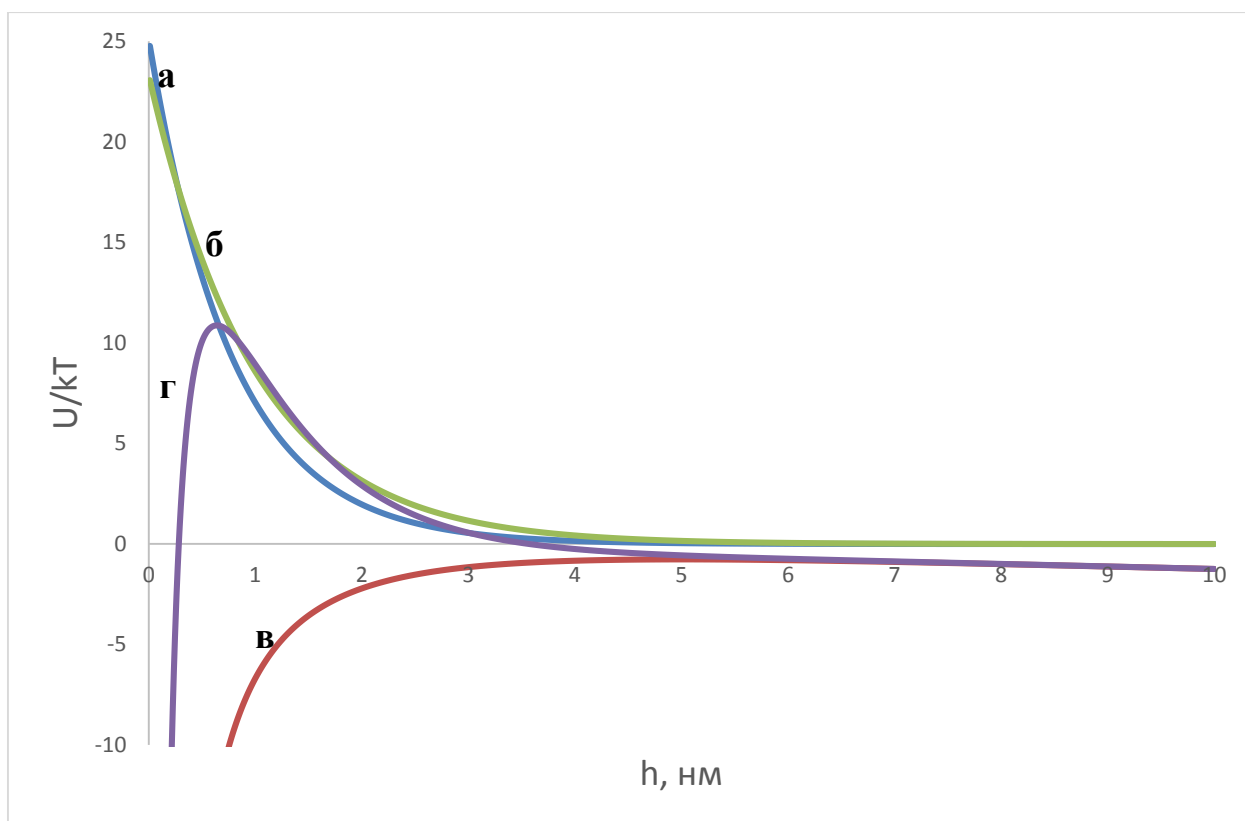


Рисунок 3.7. Зависимость энергий взаимодействия частиц TiO_2 радиуса 10 нм от расстояния h при $\text{pH}=2$, $c = 0.2$ моль/л: а – U_e/kT , б – U_s/kT , в – U_m/kT , г – U_l/kT

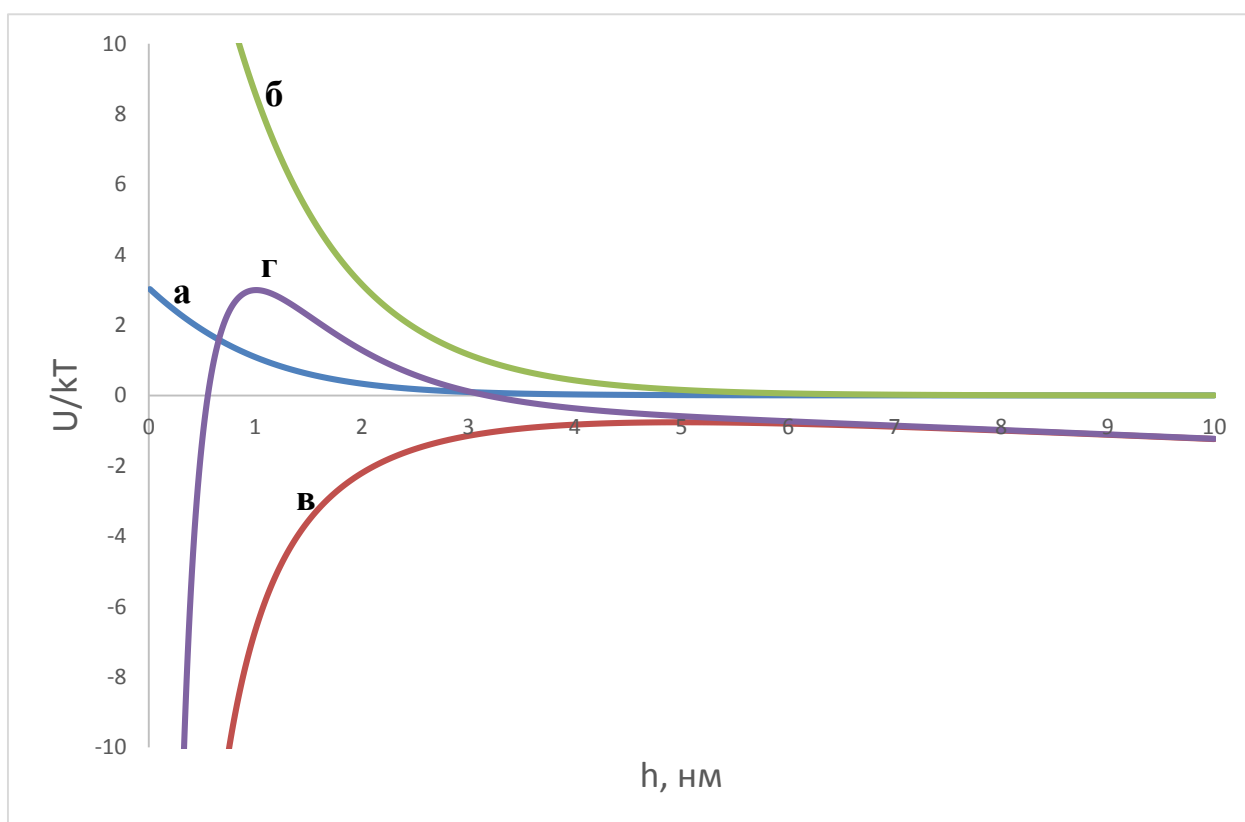


Рисунок 3.8. Зависимость энергий взаимодействия частиц TiO_2 радиуса 10 нм от расстояния h при $\text{pH}=6$, $c = 0.2$ моль/л: а – U_e/kT , б – U_s/kT , в – U_m/kT , г – U_l/kT

При $\text{pH} = 6$ (рис.3.8) электростатическая составляющая значительно меньше энергии притяжения за счет низкого потенциала поверхности частиц $\varphi_\delta = 20\text{мВ}$, поэтому энергетический барьер этих частиц слишком мал, и они являются агрегативно неустойчивыми в данных условиях.

Построим график зависимости фактора эффективности $\Omega = \frac{kT}{U_1(h_*)}$ от радиуса взаимодействующих частиц (будем рассматривать взаимодействие двух частиц одинакового радиуса) при $\text{pH}=2$, температуре 293 К и концентрации азотной кислоты $c = 0.2$ моль/л. Он представлен на рис.3.9.

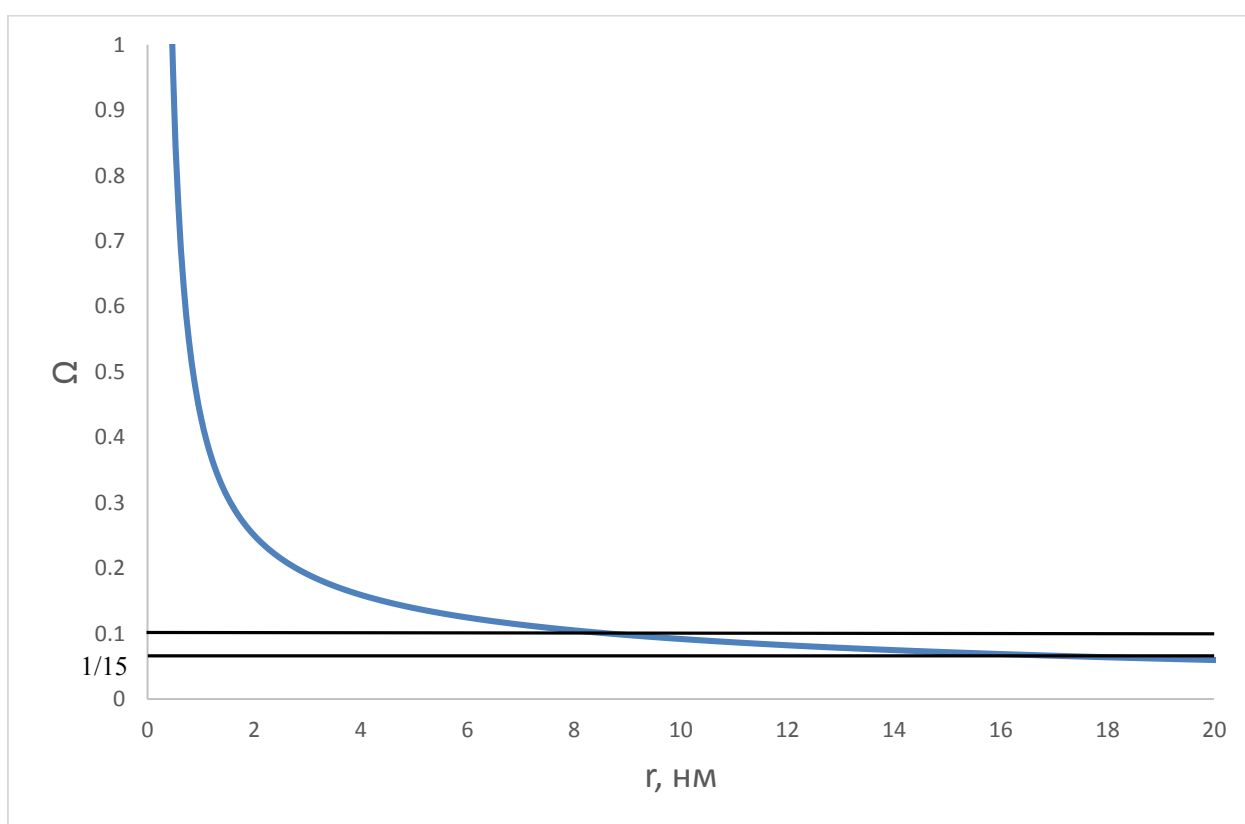


Рисунок 3.9. Зависимость фактора эффективности агрегации от радиуса частиц при $\text{pH}=2$, $\varphi_\delta = 90\text{мВ}$, $T=293\text{К}$, $c = 0.2$ моль/л

Диапазон предельных размеров частиц соответствует диапазону фактора эффективности $\Omega \in (1/15 - 1/10)$, и, следовательно, предельные размеры при $\text{pH}=2$, $c = 0.2$ моль/л лежат в интервале (8.6 – 16.8 нм).

Зависимость предельного радиуса частиц от кислотности среды

Главным аспектом влияния кислотности среды (рН) является зависимость потенциала поверхности частицы от кислотности среды (см. рис. 1.3). Такая зависимость позволяет учитывать не только толщину диффузного слоя, но и наличие специфической адсорбции ионов (H^+ или OH^-) поверхностью диоксида, т.е. возникновение плотного слоя Гельмгольца. Изoeлектрическая точка электрохимического потенциала поверхности диоксида титана лежит в области рН около 6.5, в кислой среде поверхность имеет положительный заряд, в щелочной – отрицательный. Максимальное значение потенциала при крайне малых показателях рН достигает 90 мВ, а при рН, близких к 14 – –80 мВ. В этом проявляется амфотерность данного соединения. Резкое возрастание значения потенциала поверхности при понижении рН приводит к тому, что введение кислот в систему стабилизирует частицы золя.

Расчет потенциала взаимодействия частиц проводился при различных значениях рН при температуре 293 К, концентрации азотной кислоты $c = 0.2$ моль/л. Диапазон предельных радиусов частиц определялся из соотношений (3.30) и (3.31). Полученная зависимость предельных радиусов частиц от рН показана на рис. 3.10.

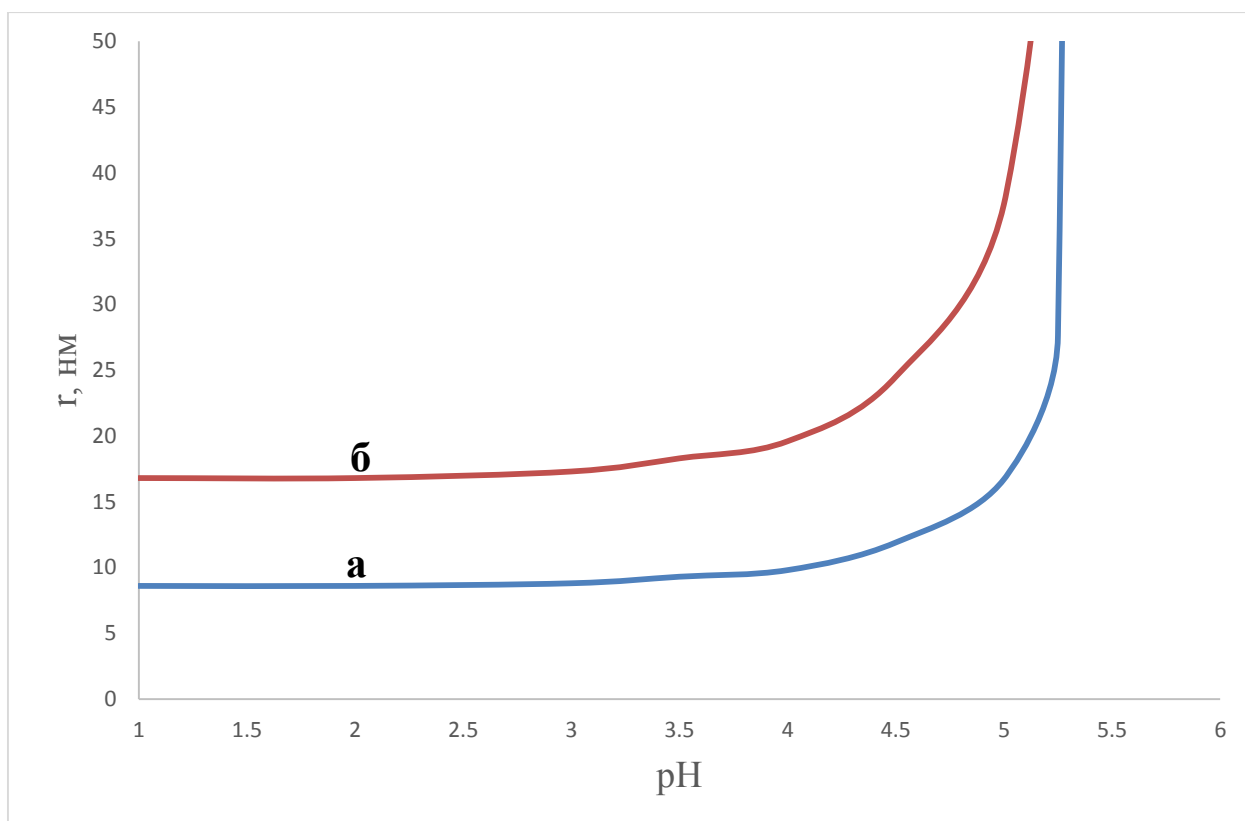


Рисунок 3.10. Зависимость предельного радиуса частиц от pH среды при $T=293\text{K}$, $c = 0.2$ моль/л: а – барьер $10kT$, б – барьер $15kT$

В табл. 3.2 приведены данные, которые представлены на рис. 3.10.

Таблица 3.2.

Значения pH и предельного радиуса частиц диоксида титана

pH	Предельный радиус, барьер $10kT$	Предельный радиус, барьер $15kT$
1	8.6	16.8
2	8.6	16.8
3	8.8	17.3
3.5	9.3	18.3
4	9.8	19.6
4.5	11.9	24.5
5	16.7	37.6
5.25	27.6	76.8
5.5	>1000	>1000

5.75	>1000	>1000
6	>1000	>1000
6.5	>1000	>1000

С повышением рН от 1 до 6.5 уменьшается электрокинетический потенциал поверхности частиц φ_{δ} от 90 мВ до 0 мВ (рис. 1.3), а с понижением потенциала уменьшается энергия электростатического отталкивания, что приводит к увеличению размера частиц и потере агрегативной устойчивости.

3.5 Выводы по главе 3

1. Применен термодинамический подход для определения механизма агрегации.
2. Получена движущая сила агрегации.
3. На основании принципа минимума производства энтропии определены соотношения (и построены алгоритмы) для определения предельного размера при агрегации частиц.
4. Энергетические составляющие представлены с использованием теории ДЛФО.
5. Рассчитаны параметры взаимодействия частиц: фактор эффективности, максимум энергии взаимодействия, предельный радиус частиц.
6. Показано, что при $\text{pH} \in [1.64 - 2]$, температуре 293 К, концентрации азотной кислоты $c \in [0.1 - 0.4 \text{ моль/л}]$ для частиц диоксида титана радиуса меньше 7 нм будет происходить агрегация, а для частиц с размерами (радиусами) более 30 нм агрегация не будет происходить.
7. Показано, что при $\text{pH} \in [1.64 - 2]$ в системе можно получить устойчивую дисперсную фазу с радиусами наночастиц диоксида титана в диапазоне [7 нм – 30 нм].

ГЛАВА 4 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В главе 2 были проведены экспериментальные исследования по получению наноразмерных частиц диоксида титана, и была доказана экспериментальным путем возможность получения частиц с размерами (радиуса) 11 – 15 нм. В главе 3 на основе использования принципа минимума производства энтропии было доказано теоретически, что при $pH \in [1.64 - 2]$, температуре 293 К, концентрации азотной кислоты $c \in [0.1 - 0.4 \text{ моль/л}]$, имеется возможность получить наноразмерные частицы диоксида титана в наиболее вероятном диапазоне [7 нм – 30 нм]. Этот диапазон, найденный теоретически, содержит экспериментально определенный диапазон размеров частиц диоксида титана, что свидетельствует об адекватности соотношений (3.21), (3.23), (3.24), определяющих составляющие энергии взаимодействия между частицами, а также соотношений (3.15), (3.16), определяющих движущую силу агрегации. Принцип минимума производства энтропии может ответить на вопрос, почему происходит процесс агрегации, что является движущей силой агрегации включений, но не может ответить на вопрос, каким образом происходит процесс агрегации, каков его сценарий. На этот вопрос можно ответить только построив математическую модель процесса агрегации с учетом раскрытия физико-химической сущности протекающих явлений при агрегации.

4.1 Разработка математической модели процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом

В результате реакций гидролиза и поликонденсации в системе, содержащей изначально только жидкую фазу, начинают образовываться зародыши твердой фазы. По мере протекания реакций, зародыши растут, превращаясь в частицы с размерами порядка нанометров. Помимо прямого роста частиц (который также можно представить как агрегацию частицы и мономера), происходит их агрегация, в результате чего возникают довольно

крупные образования. Таким образом, после окончания процесса размер частиц, находящихся в системе, может быть очень разным. Кроме того, частицы, помимо диоксида титана TiO_2 , могут содержать также непрореагировавшие (OR) и (OH) группы. Это делает невозможным однозначное определение состава продукта, образовавшегося в результате реакции.

Для описания процесса целесообразно использовать модель, которая может содержать информацию как о размерах и составе частиц, так и о кинетике процесса их образования. Прежде чем приступить к составлению модели, необходимо дать определения основных понятий, которые будут в ней использоваться. Условно назовем “твердой фазой” все многообразие веществ, присутствующих в системе, которые в своем составе содержат атомы титана. Конечно, изначально система состоит только из жидких веществ, включая и алкоксид титана, да и первичные продукты реакции гидролиза представляют собой кластеры, состоящие из нескольких десятков атомов, которые с большой натяжкой можно отнести к твердым веществам. Однако, учитывая высокую скорость процесса, можно сделать допущение о том, что время жизни этих продуктов невелико, и это дает право считать все вещества, содержащие титан, твердыми.

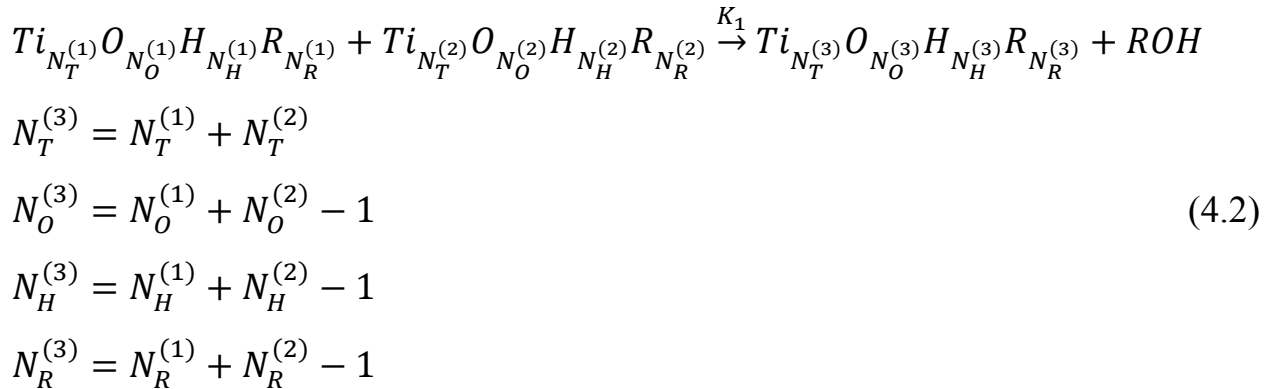
Далее, определим, что все частицы твердой фазы содержат структурные единицы четырех видов. Это атомы титана и кислорода, которые составляют основную часть твердой фазы, а также атомы водорода и алкильные группы, входящие в состав непрореагировавших (OR) и (OH) групп. Таким образом, состав и размер каждой частицы можно описать количеством этих структурных единиц. Функция распределения частиц по структурным единицам имеет вид:

$$f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R. \quad (4.1)$$

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. Будем называть все множество таких частиц “фазой”.

В системе, содержащей твердую фазу и воду, возможно протекание трех типов реакций. Это гидролиз и поликонденсация (агрегация) по двум механизмам. Первый механизм представляет собой реакцию между (OH) группой одной частицы и (OR) группой другой частицы. Реакция сопровождается выделением спирта и образованием перекрестной связи $Ti - O - Ti$. Второй механизм сопровождается выделением воды при реакции между двумя (OH) группами и образованием перекрестной связи по той же схеме. Гидролиз представляет собой реакцию между (OR) группой частицы и (OH) группой молекулы воды. Реакция сопровождается выделением спирта. Формально реакции можно представить следующими схемами.

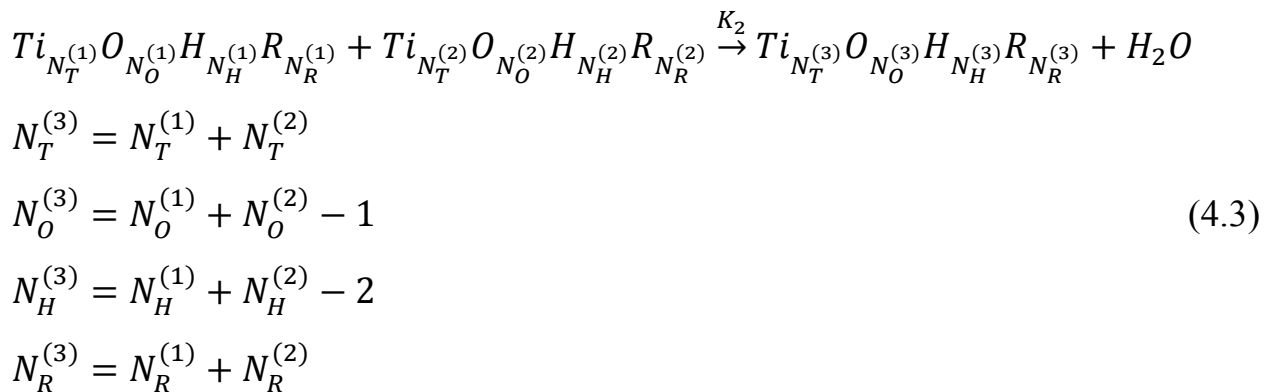
1) Агрегация (механизм 1) (см. формулу (2.3))



Чтобы получить частицу с параметрами (N_T, N_O, N_H, N_R) , в реакцию должны вступить частицы со следующими параметрами:

$(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu)$ и $(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 1, N_R - N_R^\mu + 1)$.

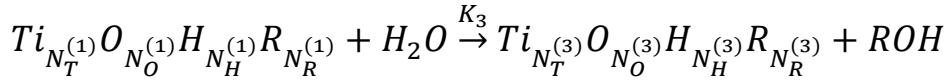
2) Агрегация (механизм 2) (см. формулу (2.2))



Чтобы получить частицу с параметрами (N_T, N_O, N_H, N_R) , в реакцию должны вступить частицы со следующими параметрами:

$(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu)$ и $(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 2, N_R - N_R^\mu)$.

3) Гидролиз (см. формулу (2.1))



$$N_T^{(3)} = N_T^{(1)}$$

$$N_O^{(3)} = N_O^{(1)} \quad (4.4)$$

$$N_H^{(3)} = N_H^{(1)} + 1$$

$$N_R^{(3)} = N_R^{(1)} - 1$$

Чтобы получить частицу с параметрами (N_T, N_O, N_H, N_R) , в реакцию гидролиза должны вступить молекула воды и частица с параметрами $(N_T, N_O, N_H - 1, N_R + 1)$.

Таким образом, фаза с параметрами (N_T, N_O, N_H, N_R) может образовываться при протекании всех трех процессов. Далее, если в любую из реакций вступают частицы фазы, то они в результате из фазы уходят. Значит, изменение массы каждой фазы во времени можно описать следующими уравнениями (K_1 – константа агрегации по механизму 1, K_2 – константа агрегации по механизму 2, K_3 – константа скорости реакции гидролиза):

Приход в фазу по механизму 1:

$$A_1^\Pi = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} K_1 f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu) f(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 1, N_R - N_R^\mu + 1) \cdot dN_T^\mu N_O^\mu N_H^\mu N_R^\mu. \quad (4.5)$$

Уход из фазы по механизму 1:

$$A_1^Y = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} K_1 f(N_T, N_O, N_H, N_R) f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu) \cdot dN_T^\mu N_O^\mu N_H^\mu N_R^\mu. \quad (4.6)$$

Приход в фазу по механизму 2:

$$A_2^\Pi = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} K_2 f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu) f(N_T - N_T^\mu, N_O - N_O^\mu + 1, N_H - N_H^\mu + 2, N_R - N_R^\mu) \cdot dN_T^\mu N_O^\mu N_H^\mu N_R^\mu. \quad (4.7)$$

Уход из фазы по механизму 2:

$$A_2^y = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} K_2 f(N_T, N_O, N_H, N_R) f(N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu) \cdot dN_T^\mu N_O^\mu N_H^\mu N_R^\mu. \quad (4.8)$$

Приход в фазу за счет гидролиза:

$$A_3^\Pi = K_3 f(N_T, N_O, N_H - 1, N_R + 1) \cdot C_{H_2O}, \quad (4.9)$$

где C_{H_2O} – концентрация воды.

Уход из фазы за счет гидролиза:

$$A_3^y = K_3 f(N_T, N_O, N_H, N_R) \cdot C_{H_2O}. \quad (4.10)$$

Таким образом, изменение числа частиц рассматриваемой фазы равно:

$$\frac{\partial f(N_T, N_O, N_H, N_R)}{\partial t} = A_1^\Pi - A_1^y + A_2^\Pi - A_2^y + A_3^\Pi - A_3^y \quad (4.11)$$

Интегрируя по всем фазам, умножив при этом на массу частицы каждой фазы, получим выражение для изменения массы твердой фазы в единице объема системы:

$$\int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot \frac{\partial f(N_T, N_O, N_H, N_R)}{\partial t} \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot [A_1^\Pi - A_1^y + A_2^\Pi - A_2^y + A_3^\Pi - A_3^y] \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R = \frac{dC_{ТВ}}{dt}, \quad (4.12)$$

где $C_{ТВ}$ – концентрация твердой фазы.

Далее необходимо записать соотношения для изменения массы воды и спирта в единице объема системы. Масса спирта, поступающего в систему, состоит из спирта, выделившегося при агрегации по механизму 1, и спирта, выделившегося в результате гидролиза. Вода поступает в систему при агрегации по механизму 2, и расходуется на реакцию гидролиза. Таким образом, общее изменение массы спирта в единице объема системы равно:

$$\frac{dC_{ROH}}{dt} = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot [A_1^\Pi - A_1^y + \frac{A_3^\Pi - A_3^y}{M_{ROH} - M_{H_2O}} \cdot M_{ROH}] \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R, \quad (4.13)$$

где C_{ROH} – концентрация спирта.

Изменение массы воды в единице объема системы равно:

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = \int_1^{N_T^{max}} \int_4^{N_O^{max}} \int_0^{N_H^{max}} \int_0^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot [A_2^{\Pi} - A_2^y + \frac{A_3^{\Pi} - A_3^y}{M_{ROH} - M_{H_2O}} \cdot M_{H_2O}] \cdot dN_T dN_O dN_H dN_R. \quad (4.14)$$

Если принять допущение о постоянстве объема системы, то выполняется закон сохранения массы (изменение массы твердой фазы равно изменению массы жидкой фазы):

$$\frac{dC_{ТВ}}{dt} - \left(\frac{dC_{ROH}}{dt} + \frac{dC_{H_2O}}{dt} \right) = 0. \quad (4.15)$$

Это означает, что система дифференциальных уравнений является замкнутой и описывает изменение концентраций всех веществ в системе.

Размерности величин:

Концентрации спирта и воды имеют размерность $C_{ROH} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$ и $C_{H_2O} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right]$. Размерность констант K_1, K_2, K_3 аналогична размерности кинетических констант реакций второго порядка и зависит от способа выражения концентрации вступающих в реакцию веществ: $K_1 \left[\frac{\text{м}^3}{\text{с}} \right], K_2 \left[\frac{\text{м}^3}{\text{с}} \right], K_3 \left[\frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}} \right]$. Таким образом, размерность любого выражения для изменения массы вещества $\frac{dC}{dt} \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}} \right]$.

4.2 Зависимости для определения констант агрегации

В [75] рассматривается обобщенная зависимость для константы агрегации для любых размеров частиц. Поток агрегирующих частиц или вероятность агрегации (константу агрегации) определим как (см. табл. 3.1)

$$Kf(\mu)d\mu = LX_{\text{ар}}^m f(\mu)d\mu \text{ или } K = LX_{\text{ар}}^m \quad (4.16)$$

где m – кинетический параметр, L – феноменологический коэффициент. Движущая сила агрегации $X_{\text{ар}}$ может быть выражена через соотношение работы внутренних сил дисперсной фазы, идущей на слияние (U_2), к энергии взаимодействия двух частиц в растворе (U_1) двумя способами (см. главу 3, соотношения (3.17) – (3.18)):

$$X_{\text{ар}1} = U_2 - U_1 = U_2 - (U_e + U_m + U_s)$$

$$X_{ar2} = \frac{U_2}{U_1} = \frac{U_2}{U_e + U_m + U_s} \quad (4.17)$$

Агрегация быстрая, если $X_{ar1} > 0$ или $X_{ar2} > 1$.

Все зависимости для константы агрегации можно представить в виде (4.16).

Например, при быстрой агрегации за счет чисто Броуновского движения константа агрегации равна:

$$K_6 = \frac{8}{3} \cdot \frac{kT}{\eta} = L \cdot X_{ar1}, \quad (4.18)$$

где K_6 – константа быстрой агрегации, η – вязкость.

Сравнивая зависимости (4.16) и (4.18), видно, что $m = 1$, $L = \frac{8}{3\eta}$. Движущая

сила агрегации в этом случае равна kT , так как агрегация быстрая и действием силы отталкивания между частицами можно пренебречь. При медленной агрегации частиц движущая сила агрегации равна $\frac{U_2}{U_1(h_*)}$,

константу агрегации выразим в виде:

$$K_m = LX_{ar2} = L \frac{kT}{U_1(h_*)}, \quad (4.19)$$

что является частным случаем зависимости (4.16). $U_1(h_*)$ – максимальная энергия частиц, достигаемая на расстоянии h_* между частицами. Учет наложения перемешивания на скорость движения частиц (на энергию U_2) отразим в феноменологическом коэффициенте L .

Следует отметить, что расчет составляющих энергии взаимодействия U_1 проводился по соотношениям (3.20) – (3.26) с учетом значений концентрации азотной кислоты и рН среды.

Для расчета констант агрегации K_1 и K_2 (по двум механизмам) необходимо найти значения коэффициента L . В данном процессе, так как агрегация идет по двум механизмам, константы для каждого из них могут быть не равны между собой. Агрегация по механизму 2 является преобладающей реакцией, поэтому константа для нее должна быть больше. Сведения об этом имеются в литературе [18]. Подбор множителей будет

произведен при расчете с использованием математической модели. Тогда K_1 и K_2 имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} &\text{Если фактор эффективности } \Omega \geq 1, \text{ то агрегация быстрая и} \\ &K_1 = K_2 = K_6, \end{aligned} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} &\text{Если фактор эффективности } \Omega < 1, \text{ то агрегация медленная и} \\ &K_1 = L_1 X_{\text{ар}2}, \quad K_2 = L_2 X_{\text{ар}2}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

где L_1, L_2 – параметры, характеризующие отношение скоростей агрегации по механизмам 1,2, определяемые из совпадения расчетных и экспериментальных данных.

4.3 Приведение уравнений модели к безразмерному виду

Чтобы избежать потери информации при работе с числами слишком больших или слишком малых порядков, необходимо привести систему к безразмерному виду. Будем считать, что для каждой величины существует какое-то ее характеристическое значение, то есть наиболее для нее вероятное. Таким образом, безразмерная величина равна отношению размерной к ее характеристическому значению, отсюда размерная величина равна произведению безразмерной на ее характеристическое значение:

$$f' = \frac{f}{f^0} \rightarrow f = f' \cdot f^0$$

$$K'_1 = \frac{K_1}{K_1^0} \rightarrow K_1 = K'_1 \cdot K_1^0$$

$$K'_2 = \frac{K_2}{K_2^0} \rightarrow K_2 = K'_2 \cdot K_2^0$$

$$K'_3 = \frac{K_3}{K_3^0} \rightarrow K_3 = K'_3 \cdot K_3^0$$

$$N'_T = \frac{N_T}{N_T^0} \rightarrow N_T = N'_T \cdot N_T^0 = N'_T \cdot N^0$$

$$N'_O = \frac{N_O}{N_O^0} \rightarrow N_O = N'_O \cdot N_O^0 = N'_O \cdot N^0$$

$$N'_H = \frac{N_H}{N_H^0} \rightarrow N_H = N'_H \cdot N_H^0 = N'_H \cdot N^0$$

$$N'_R = \frac{N_R}{N_R^0} \rightarrow N_R = N'_R \cdot N_R^0 = N'_R \cdot N^0$$

$$M'_T = \frac{M_T}{M_T^0} \rightarrow M_T = M'_T \cdot M_T^0 = M'_T \cdot M^0$$

$$M'_O = \frac{M_O}{M_O^0} \rightarrow M_O = M'_O \cdot M_O^0 = M'_O \cdot M^0$$

$$M'_H = \frac{M_H}{M_H^0} \rightarrow M_H = M'_H \cdot M_H^0 = M'_H \cdot M^0$$

$$M'_R = \frac{M_R}{M_R^0} \rightarrow M_R = M'_R \cdot M_R^0 = M'_R \cdot M^0$$

$$C'_{H_2O} = \frac{C_{H_2O}}{C_{H_2O}^0} \rightarrow C_{H_2O} = C'_{H_2O} \cdot C_{H_2O}^0$$

$$C'_{ROH} = \frac{C_{ROH}}{C_{ROH}^0} \rightarrow C_{ROH} = C'_{ROH} \cdot C_{ROH}^0$$

$$t' = \frac{t}{t^0} \rightarrow t = t' \cdot t^0$$

Подставляя в уравнения математической модели вместо величин их выражения через безразмерные и характеристические, получим из формул (4.5) – (4.10):

$$A_1^\Pi = (A_1^\Pi)' \cdot K_1^0 (f^0)^2 (N^0)^4 \quad (4.22)$$

$$A_1^Y = (A_1^Y)' \cdot K_1^0 (f^0)^2 (N^0)^4 \quad (4.23)$$

$$A_2^\Pi = (A_2^\Pi)' \cdot K_2^0 (f^0)^2 (N^0)^4 \quad (4.24)$$

$$A_2^Y = (A_2^Y)' \cdot K_2^0 (f^0)^2 (N^0)^4 \quad (4.25)$$

$$A_3^\Pi = (A_3^\Pi)' \cdot K_3^0 f^0 C_{H_2O}^0 \quad (4.26)$$

$$A_3^Y = (A_3^Y)' \cdot K_3^0 f^0 C_{H_2O}^0 \quad (4.27)$$

Изменение числа частиц рассматриваемой фазы из формулы (4.11):

$$\frac{f^0}{t^0} \cdot \frac{\partial f'(N_T, N_O, N_H, N_R)}{\partial t'} = K_1^0 (f^0)^2 (N^0)^4 \cdot (A_1^{\Pi'} - A_1^{Y'}) + K_2^0 (f^0)^2 (N^0)^4 \cdot (A_2^{\Pi'} - A_2^{Y'}) + K_3^0 f^0 C_{H_2O}^0 \cdot (A_3^{\Pi'} - A_3^{Y'}) \quad (4.28)$$

Выражения отличаются от исходных только постоянными множителями, поэтому нужно приравнять их к единице. Из (4.22) – (4.23) получим:

$$K_1^0 f^0 (N^0)^4 t^0 = 1. \quad (4.29)$$

Из уравнений (4.24) – (4.25) и уравнений (4.26) – (4.27) соответственно:

$$K_2^0 f^0 (N^0)^4 t^0 = 1, \quad (4.30)$$

$$K_3^0 C_{H_2O}^0 t^0 = 1. \quad (4.31)$$

Аналогично из уравнений (4.13) – (4.14) изменения массы спирта и воды получаем:

$$\frac{(N^0)^9 M^0 K_1^0 (f^0)^2 t^0}{C_{ROH}^0} = 1 \rightarrow \frac{(N^0)^5 M^0 f^0}{C_{ROH}^0} = 1, \quad (4.32)$$

$$\frac{(N^0)^5 M^0 K_3^0 f^0 C_{H_2O}^0 t^0}{C_{ROH}^0} \rightarrow \frac{(N^0)^5 M^0 f^0}{C_{ROH}^0} = 1, \quad (4.33)$$

$$\frac{(N^0)^9 M^0 K_2^0 (f^0)^2 t^0}{C_{H_2O}^0} = 1 \rightarrow \frac{(N^0)^5 M^0 f^0}{C_{H_2O}^0} = 1 \rightarrow C_{H_2O} = C_{ROH} \quad (4.34)$$

Учитывая все вышесказанное, модель в безразмерном виде будет выглядеть следующим образом:

Уравнение изменения массы твердой фазы:

$$\int_{1'}^{N_T^{max'}} \int_{4'}^{N_O^{max'}} \int_{0'}^{N_H^{max'}} \int_{0'}^{N_R^{max'}} (N_T' M_T' + N_O' M_O' + N_H' M_H' + N_R' M_R') \cdot \frac{\partial f'(N_T', N_O', N_H', N_R')}{\partial t'} \cdot dN_T' dN_O' dN_H' dN_R' = \int_{1'}^{N_T^{max'}} \int_{4'}^{N_O^{max'}} \int_{0'}^{N_H^{max'}} \int_{0'}^{N_R^{max'}} (N_T' M_T' + N_O' M_O' + N_H' M_H' + N_R' M_R') \cdot [A_1^{\Pi'} - A_1^{Y'} + A_2^{\Pi'} - A_2^{Y'} + A_3^{\Pi'} - A_3^{Y'}] \cdot dN_T' dN_O' dN_H' dN_R' = \frac{dC_{ТВ}}{dt}. \quad (4.35)$$

Уравнение изменения массы спирта:

$$\frac{dC_{ROH}}{dt} = \int_{1'}^{N_T^{max'}} \int_{4'}^{N_O^{max'}} \int_{0'}^{N_H^{max'}} \int_{0'}^{N_R^{max'}} (N_T' M_T' + N_O' M_O' + N_H' M_H' + N_R' M_R') \cdot [A_1^{\Pi'} - A_1^{Y'} + \frac{A_3^{\Pi'} - A_3^{Y'}}{M_{ROH}' - M_{H_2O}'} \cdot M_{ROH}'] \cdot dN_T' dN_O' dN_H' dN_R'. \quad (4.36)$$

Уравнение изменения массы воды:

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = \int_{1'}^{N_T^{max'}} \int_{4'}^{N_O^{max'}} \int_{0'}^{N_H^{max'}} \int_{0'}^{N_R^{max'}} (N_T' M_T' + N_O' M_O' + N_H' M_H' + N_R' M_R') \cdot [A_2^{\Pi'} - A_2^{Y'} + \frac{A_3^{\Pi'} - A_3^{Y'}}{M_{ROH}' - M_{H_2O}'} \cdot M_{H_2O}'] \cdot dN_T' dN_O' dN_H' dN_R'. \quad (4.37)$$

Найдем значения характеристических величин. У нас есть 9 характеристических величин и 5 независимых уравнений, связывающих их: (4.31) – (4.34), (4.36). Значит нужно задать 4 независимые переменные, а остальные найти из уравнений. Зададим следующие характеристические величины:

$$N^0 = 100 \text{ атомов,}$$

$$t^0 = 1 \text{ сек,}$$

$$C_{H_2O}^0 = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3},$$

$$M^0 = 10^{-26} \text{ кг.}$$

Подставляя эти значения в уравнения (4.29) – (4.32), (4.34), получим остальные характеристические величины:

$$f^0 = 10^{19} \frac{1}{\text{м}^3},$$

$$K_1^0 = K_2^0 = 10^{-27} \frac{\text{м}^3}{\text{с}},$$

$$K_3^0 = 10^{-3} \frac{\text{м}^3}{\text{кг} \cdot \text{с}^2},$$

$$C_{ROH}^0 = 1000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}.$$

Все величины получаются путем деления соответствующих исходных значений на характеристические. Полученные в результате расчета данные должны быть переведены в нормальный вид умножением на характеристические константы.

4.4 Создание алгоритма и программного модуля для расчета процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом

Для уравнения изменения числа частиц рассматриваемой фазы составим явную разностную схему. Для простоты опустим штрихи при записи модели, при этом все величины, входящие в уравнения, будут безразмерными.

$$\frac{f_{N_T, N_O, N_H, N_R}^{n+1} - f_{N_T, N_O, N_H, N_R}^n}{\Delta t} = \{A_1^{\Pi} - A_1^Y + A_2^{\Pi} - A_2^Y + A_3^{\Pi} - A_3^Y\}^n, \quad (4.38)$$

где выражения для A_1^{Π} , A_1^Y , A_2^{Π} , A_2^Y , A_3^{Π} , A_3^Y вычисляются на n -ом шаге как:

$$\{A_1^{\Pi}\}^n = \sum_{N_T^{\mu}=1}^{N_T} \sum_{N_O^{\mu}=4}^{N_O} \sum_{N_H^{\mu}=0}^{N_H} \sum_{N_R^{\mu}=0}^{N_R} K_1 f_{N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}}^n f_{N_T-N_T^{\mu}, N_O-N_O^{\mu}+1, N_H-N_H^{\mu}+1, N_R-N_R^{\mu}+1}^n \cdot \Delta N_T^{\mu} \Delta N_O^{\mu} \Delta N_H^{\mu} \Delta N_R^{\mu} \quad (4.39)$$

$$\{A_1^Y\}^n = \sum_{N_T^{\mu}=1}^{N_T^{max}-N_T} \sum_{N_O^{\mu}=4}^{N_O^{max}-N_O} \sum_{N_H^{\mu}=0}^{N_H^{max}-N_H} \sum_{N_R^{\mu}=0}^{N_R^{max}-N_R} K_1 f_{N_T, N_O, N_H, N_R}^n f_{N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}}^n \cdot \Delta N_T^{\mu} \Delta N_O^{\mu} \Delta N_H^{\mu} \Delta N_R^{\mu} \quad (4.40)$$

$$\{A_1^{\Pi}\}^n = \sum_{N_T^{\mu}=1}^{N_T} \sum_{N_O^{\mu}=4}^{N_O} \sum_{N_H^{\mu}=0}^{N_H} \sum_{N_R^{\mu}=0}^{N_R} K_2 f_{N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}}^n f_{N_T-N_T^{\mu}, N_O-N_O^{\mu}+1, N_H-N_H^{\mu}+2, N_R-N_R^{\mu}}^n \cdot \Delta N_T^{\mu} \Delta N_O^{\mu} \Delta N_H^{\mu} \Delta N_R^{\mu} \quad (4.41)$$

$$\{A_2^Y\}^n = \sum_{N_T^{\mu}=1}^{N_T^{max}-N_T} \sum_{N_O^{\mu}=4}^{N_O^{max}-N_O} \sum_{N_H^{\mu}=0}^{N_H^{max}-N_H} \sum_{N_R^{\mu}=0}^{N_R^{max}-N_R} K_2 f_{N_T, N_O, N_H, N_R}^n f_{N_T^{\mu}, N_O^{\mu}, N_H^{\mu}, N_R^{\mu}}^n \cdot \Delta N_T^{\mu} \Delta N_O^{\mu} \Delta N_H^{\mu} \Delta N_R^{\mu} \quad (4.42)$$

$$\{A_3^{\Pi}\}^n = K_3 f_{N_T, N_O, N_H-1, N_R+1}^n \cdot C_{H_2O}^n \quad (4.43)$$

$$\{A_3^Y\}^n = K_3 f_{N_T, N_O, N_H, N_R}^n \cdot C_{H_2O}^n \quad (4.44)$$

Рекуррентное соотношение для расчета функции распределения на следующем шаге по времени выглядит следующим образом:

$$f_{N_T, N_O, N_H, N_R}^{n+1} = f_{N_T, N_O, N_H, N_R}^n + \Delta t \cdot \{A_1^{\Pi} - A_1^Y + A_2^{\Pi} - A_2^Y + A_3^{\Pi} - A_3^Y\}^n, \quad (4.45)$$

Разностные схемы уравнений расчета концентраций воды и спирта:

$$\begin{aligned} \frac{C_{H_2O}^{n+1} - C_{H_2O}^n}{\Delta t} &= \sum_{N_T=1}^{N_T^{max}} \sum_{N_O=1}^{N_O^{max}} \sum_{N_H=1}^{N_H^{max}} \sum_{N_R=1}^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot \\ &\left\{ A_2^{\Pi} - A_2^Y - \frac{A_3^{\Pi} - A_3^Y}{M_{ROH} - M_{H_2O}} \cdot M_{H_2O} \right\}^n \cdot \Delta N_T \Delta N_O \Delta N_H \Delta N_R = \\ &\sum_{N_T=1}^{N_T^{max}} \sum_{N_O=1}^{N_O^{max}} \sum_{N_H=1}^{N_H^{max}} \sum_{N_R=1}^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot \{B_{H_2O}\}^n \cdot \\ &\Delta N_T \Delta N_O \Delta N_H \Delta N_R, \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$\text{где } B_{H_2O} = A_2^{\Pi} - A_2^Y - \frac{A_3^{\Pi} - A_3^Y}{M_{ROH} - M_{H_2O}} \cdot M_{H_2O}.$$

$$\begin{aligned} \frac{C_{ROH}^{n+1} - C_{ROH}^n}{\Delta t} &= \sum_{N_T=1}^{N_T^{max}} \sum_{N_O=1}^{N_O^{max}} \sum_{N_H=1}^{N_H^{max}} \sum_{N_R=1}^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot \\ &\left\{ A_1^{\Pi} - A_1^Y - \frac{A_3^{\Pi} - A_3^Y}{M_{ROH} - M_{H_2O}} \cdot M_{ROH} \right\}^n \cdot \Delta N_T \Delta N_O \Delta N_H \Delta N_R = \\ &\sum_{N_T=1}^{N_T^{max}} \sum_{N_O=1}^{N_O^{max}} \sum_{N_H=1}^{N_H^{max}} \sum_{N_R=1}^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot \{B_{ROH}\}^n \cdot \\ &\Delta N_T \Delta N_O \Delta N_H \Delta N_R, \end{aligned} \quad (4.47)$$

$$\text{где } B_{ROH} = A_1^{\Pi} - A_1^Y - \frac{A_3^{\Pi} - A_3^Y}{M_{ROH} - M_{H_2O}} \cdot M_{ROH}.$$

Рекуррентные соотношения для расчета концентраций воды и спирта на (n+1)-ом шаге по времени:

$$C_{H_2O}^{n+1} = C_{H_2O}^n + \Delta t \cdot \sum_{N_T=1}^{N_T^{max}} \sum_{N_O=1}^{N_O^{max}} \sum_{N_H=1}^{N_H^{max}} \sum_{N_R=1}^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot \{B_{H_2O}\}^n \cdot \Delta N_T \Delta N_O \Delta N_H \Delta N_R, \quad (4.48)$$

$$C_{ROH}^{n+1} = C_{ROH}^n + \Delta t \cdot \sum_{N_T=1}^{N_T^{max}} \sum_{N_O=1}^{N_O^{max}} \sum_{N_H=1}^{N_H^{max}} \sum_{N_R=1}^{N_R^{max}} (N_T M_T + N_O M_O + N_H M_H + N_R M_R) \cdot \{B_{ROH}\}^n \cdot \Delta N_T \Delta N_O \Delta N_H \Delta N_R, \quad (4.49)$$

Алгоритм расчета функции распределения

На каждом шаге по времени проводится расчет изменения концентраций всех фаз, а также изменение концентрации воды и спирта. Чтобы рассчитать изменение концентрации твердой фазы, нужно сначала найти приход и уход из фазы. Алгоритм расчета изменения массы каждой фазы следующий.

1. Задаются значения N_T, N_O, N_H, N_R , т.е. указывается состав рассматриваемой фазы.
2. Находится величина прихода в фазу и ухода из фазы за счет гидролиза.
3. Задается состав фаз, при взаимодействии которых может образоваться рассматриваемая фаза, т.е. значения $N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu$.
4. Находится объем частиц взаимодействующих фаз и их радиусы. Объем частицы находится путем сложения объемов всех составляющих ее элементов, а радиус – как радиус эквивалентной сферы.
5. Для полученных размеров частиц рассчитывается потенциал взаимодействия, находится максимум потенциальной кривой и константы скорости агрегации. Для поиска максимума используется метод золотого сечения.
6. Находится величина прихода в фазу и ухода из фазы по двум механизмам и за счет гидролиза при найденном значении константы агрегации.
7. Повторяются пункты 2 – 6 до тех пор, пока не будут рассмотрены все возможные взаимодействия, т.е. все значения $N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu$.

8. Аналогично пунктам 2 – 7 рассчитывается уход из фазы, только $N_T^\mu, N_O^\mu, N_H^\mu, N_R^\mu$ могут принимать любые значения.
9. Находится значение функции $f[N_T, N_O, N_H, N_R]$ на следующем шаге по времени.
10. Пункты 1 – 9 повторяются, пока не будут рассмотрены все фазы.
11. Находится концентрация воды и спирта на следующем шаге по времени.
12. Делается следующий шаг по времени, и расчет повторяется с пункта 1, пока время не достигло нужного заранее заданного значения.

4.5 Оптимизация алгоритма расчета

Расчет по приведенному выше алгоритму подразумевает задание предельных значений координат и времени, а также значения шага по времени и по координатам. Если значение шага по времени может быть практически любым (оно зависит только от устойчивости схемы расчета), то при задании шага по координатам возникают некоторые сложности. Массив для хранения значений функции f имеет размерность 5, то есть одно измерение по времени и четыре по координатам. Если принять, что максимальное количество всех видов атомов в частице одинаково и равно 1000, то величина массива составит $10^{12} \cdot t$, где t – число шагов по времени. Такой массив потребует для своего размещения около $931 \cdot t$ ГБ памяти, и конечно современные персональные компьютеры этого не позволяют. Поэтому, вместо сохранения всех шагов по времени, мы сохраняем только данные о текущем и предыдущем шаге, тем самым уменьшая размерность массива на 1. Кроме того, была найдена зависимость между количествами структурных составляющих получаемых частиц:

$$N_O = 3 \cdot N_T + 1, \quad (4.50)$$

$$N_H + N_R = 2 \cdot N_T + 2. \quad (4.51)$$

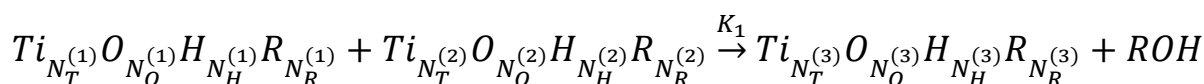
Докажем, что эта зависимость будет всегда выполняться методом математической индукции по шагу алгоритма.

База индукции. Шаг 0. На нулевом шаге в системе присутствуют только частицы $Ti(OR)_4$. Для них $N_T = 1, N_O = 4, N_H = 0, N_R = 4$, и для них выражения (4.50) и (4.51) выполняются. Действительно, подставив в эти выражения значения N_T, N_O, N_H, N_R , получим: $4 = 3 \cdot 1 + 1; 0 + 4 = 2 \cdot 1 + 2$ – верные равенства.

Индукционный переход. Пусть на n -ом шаге для всех частиц выполнены равенства (4.50) и (4.51). Докажем, что и на $(n+1)$ -ом шаге эти равенства также будут выполняться для всех частиц:

Новые частицы могут появляться только с помощью трех реакций (4.2) – (4.4). Докажем, что для новых частиц, появляющихся в результате этих реакций, равенства (4.50) и (4.51) выполняются:

1) В результате реакции (4.2) получается частица $Ti_{N_T^{(3)}}O_{N_O^{(3)}}H_{N_H^{(3)}}R_{N_R^{(3)}}$



$$N_T^{(3)} = N_T^{(1)} + N_T^{(2)}$$

$$N_O^{(3)} = N_O^{(1)} + N_O^{(2)} - 1$$

$$N_H^{(3)} = N_H^{(1)} + N_H^{(2)} - 1$$

$$N_R^{(3)} = N_R^{(1)} + N_R^{(2)} - 1.$$

Нужно доказать, что $N_O = 3 \cdot N_T + 1, N_H + N_R = 2 \cdot N_T + 2$, зная, что аналогичные равенства выполняются для частиц с индексами (1) и (2).

Подставим в эти выражения значения $N_T^{(3)}, N_O^{(3)}, N_H^{(3)}, N_R^{(3)}$:

$$a) N_O^{(1)} + N_O^{(2)} - 1 = 3 \cdot (N_T^{(1)} + N_T^{(2)}) + 1.$$

Теперь подставим сюда равенство (4.50), записанное для частиц с индексами (1) и (2):

$$(3N_T^{(1)} + 1) + (3N_T^{(2)} + 1) - 1 = 3 \cdot (N_T^{(1)} + N_T^{(2)}) + 1.$$

Это выражение выполнено, значит выполнено равенство (4.50) для частицы с индексами (3).

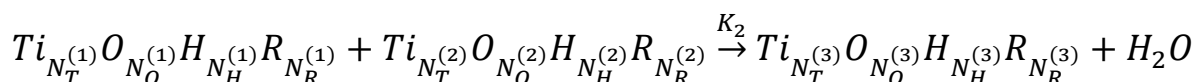
$$б) (N_H^{(1)} + N_H^{(2)} - 1) + (N_R^{(1)} + N_R^{(2)} - 1) = 2 \cdot (N_T^{(1)} + N_T^{(2)}) + 2.$$

Теперь подставим сюда равенство (4.51), записанное для частиц с индексами (1) и (2):

$$(N_H^{(1)} + N_H^{(2)} - 1) + (N_R^{(1)} + N_R^{(2)} - 1) = (N_H^{(1)} + N_R^{(1)} - 2) + (N_H^{(2)} + N_R^{(2)} - 2) + 2.$$

Это выражение выполнено, значит выполнено равенство (4.51) для частицы с индексами (3).

2) В результате реакции (4.3) получается частица $Ti_{N_T^{(3)}}O_{N_O^{(3)}}H_{N_H^{(3)}}R_{N_R^{(3)}}$



$$N_T^{(3)} = N_T^{(1)} + N_T^{(2)}$$

$$N_O^{(3)} = N_O^{(1)} + N_O^{(2)} - 1$$

$$N_H^{(3)} = N_H^{(1)} + N_H^{(2)} - 2$$

$$N_R^{(3)} = N_R^{(1)} + N_R^{(2)}.$$

Нужно доказать, что $N_O = 3 \cdot N_T + 1$, $N_H + N_R = 2 \cdot N_T + 2$, зная, что аналогичные равенства выполняются для частиц с индексами (1) и (2).

Подставим в эти выражения значения $N_T^{(3)}$, $N_O^{(3)}$, $N_H^{(3)}$, $N_R^{(3)}$:

$$а) N_O^{(1)} + N_O^{(2)} - 1 = 3 \cdot (N_T^{(1)} + N_T^{(2)}) + 1.$$

Теперь подставим сюда равенство (4.50), записанное для частиц с индексами (1) и (2):

$$(3N_T^{(1)} + 1) + (3N_T^{(2)} + 1) - 1 = 3 \cdot (N_T^{(1)} + N_T^{(2)}) + 1.$$

Это выражение выполнено, значит выполнено равенство (4.50) для частицы с индексами (3).

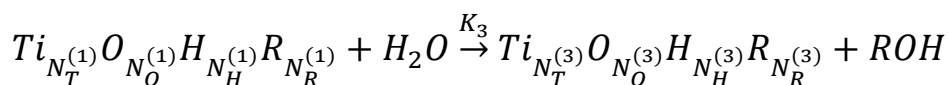
$$б) (N_H^{(1)} + N_H^{(2)} - 2) + (N_R^{(1)} + N_R^{(2)}) = 2 \cdot (N_T^{(1)} + N_T^{(2)}) + 2.$$

Теперь подставим сюда равенство (4.51), записанное для частиц с индексами

$$(1) \text{ и } (2): (N_H^{(1)} + N_H^{(2)} - 2) + (N_R^{(1)} + N_R^{(2)}) = (N_H^{(1)} + N_R^{(1)} - 2) + (N_H^{(2)} + N_R^{(2)} - 2) + 2.$$

Это выражение выполнено, значит выполнено равенство (4.51) для частицы с индексами (3).

3) В результате реакции (4.3) получается частица $Ti_{N_T^{(3)}}O_{N_O^{(3)}}H_{N_H^{(3)}}R_{N_R^{(3)}}$



$$N_T^{(3)} = N_T^{(1)}$$

$$N_O^{(3)} = N_O^{(1)}$$

$$N_H^{(3)} = N_H^{(1)} + 1$$

$$N_R^{(3)} = N_R^{(1)} - 1.$$

Нужно доказать, что $N_O = 3 \cdot N_T + 1$, $N_H + N_R = 2 \cdot N_T + 2$, зная, что аналогичные равенства выполняются для частицы с индексами (1).

Подставим в эти выражения значения $N_T^{(3)}$, $N_O^{(3)}$, $N_H^{(3)}$, $N_R^{(3)}$:

$$а) N_O^{(1)} = 3 \cdot N_T^{(1)} + 1.$$

Это выражение выполнено, значит выполнено равенство (4.50) для частицы с индексами (3).

$$б) (N_H^{(1)} + 1) + (N_R^{(1)} - 1) = 2N_T^{(1)} + 2.$$

Это выражение выполнено, значит выполнено равенство (4.51) для частицы с индексами (3).

Таким образом, мы доказали, что для частиц, появляющихся в результате реакций (4.2)–(4.4) равенства (4.50), (4.51) выполняются, а значит по методу математической индукции они будут выполняться для всех частиц нашей системы на всех шагах.

Теперь, зная соотношения (4.50), (4.51), можно сократить размерность массива для хранения значений функции f до двух ($f(N_T, N_H)$), так как значения остальных координат линейно зависят от двух выбранных, а также вложенность циклов по структурным составляющим сокращается с четырех до двух, что существенно сокращает время работы программы и требуемую память для ее выполнения.

Также для увеличения скорости работы алгоритма было сделано следующее. Поскольку при расчете констант скорости агрегации по двум механизмам поликонденсации используются одинаковые выражения, домноженные только на разные постоянные коэффициенты, имеет смысл объединить расчет изменения функции f в один общий цикл и вместо расчета прихода и ухода в каждую фазу, считать сразу изменение функции f для частиц, участвующих в каждой реакции. Это позволит сократить время расчета гидролиза в 2 раза и поликонденсации почти в 4 раза.

После проведения описанной выше оптимизации алгоритм расчета примет следующий вид:

На каждом шаге по времени проводится расчет изменения концентраций всех фаз, а также изменение концентрации воды и спирта. Алгоритм расчета изменения массы каждой фазы следующий.

1. Задаются значения N_T, N_H , т.е. указывается состав рассматриваемой фазы.
2. Находится величина изменения функции $f[N_T, N_H]$ за счет гидролиза.
3. Задается состав фаз, с которыми может взаимодействовать рассматриваемая фаза, т.е. значения N_T^μ, N_H^μ .
4. Находится объем частиц взаимодействующих фаз и их радиусы. Объем частицы находится путем сложения объемов всех составляющих ее элементов (складывались объёмы всех атомов по отдельности), а радиус – как радиус эквивалентного шара.
5. Для полученных размеров частиц рассчитывается потенциал взаимодействия, находится максимум потенциальной кривой и константы скорости агрегации. Для поиска максимума используется метод золотого сечения.
6. Находится величина изменения функции $f[N_T, N_H]$ за счет двух механизмов поликонденсации при найденных значениях констант скорости агрегации.

7. Повторяется пункт 2 – 5 до тех пор, пока не будут рассмотрены все возможные взаимодействия, т.е. все значения N_T^μ, N_H^μ .
 8. Пункты 1 – 7 повторяются, пока не будут рассмотрены все фазы.
 9. Находится концентрация воды и спирта на следующем шаге по времени.
 10. Делается следующий шаг по времени, и расчет повторяется с пункта 1, пока время не достигло нужного заранее заданного значения.
- Следующие блок-схемы иллюстрируют последовательность расчета (рис. 4.1 – 4.2).

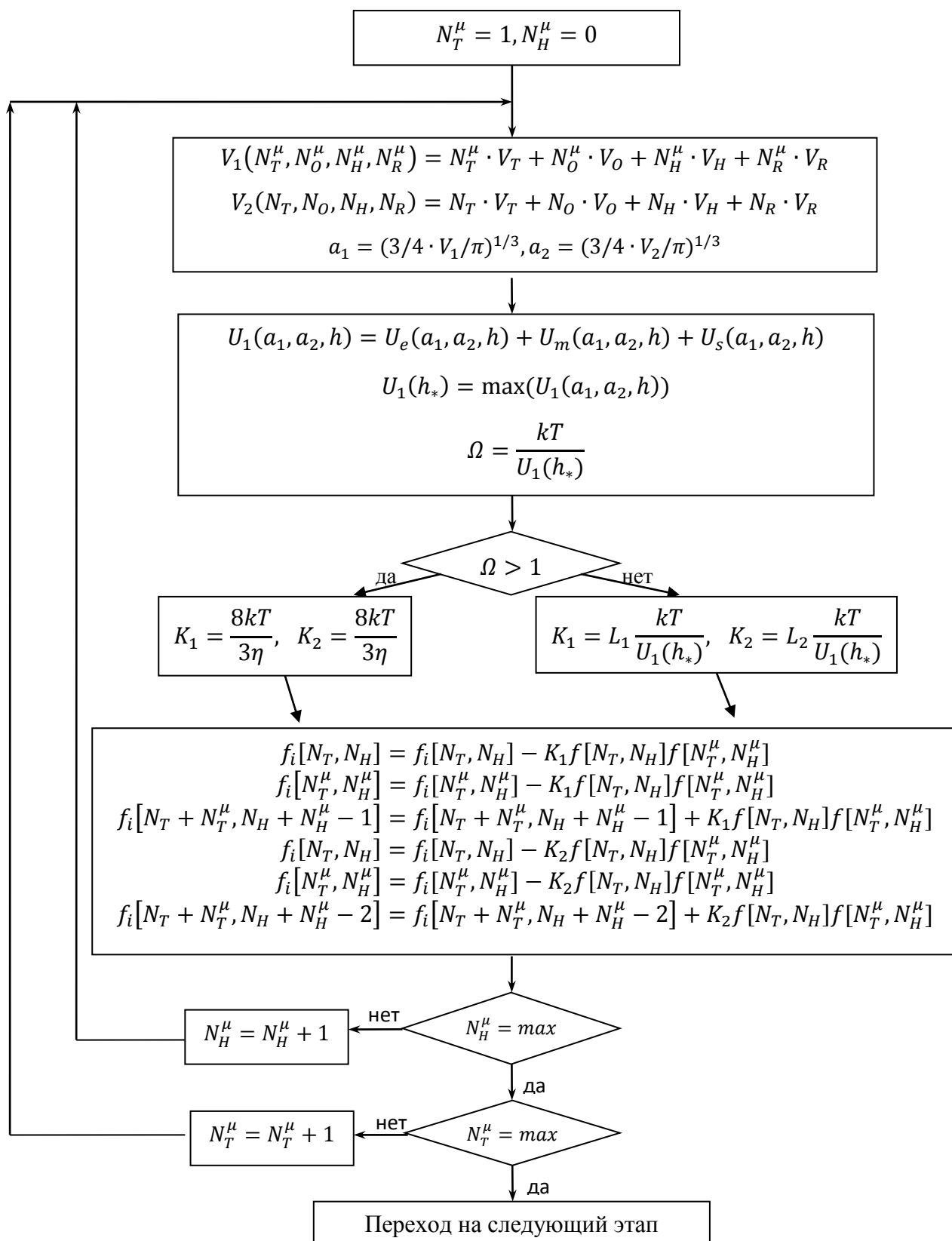


Рисунок 4.1. Блок-схема расчета изменения функции $f[N_T, N_H]$ за счет двух механизмов поликонденсации

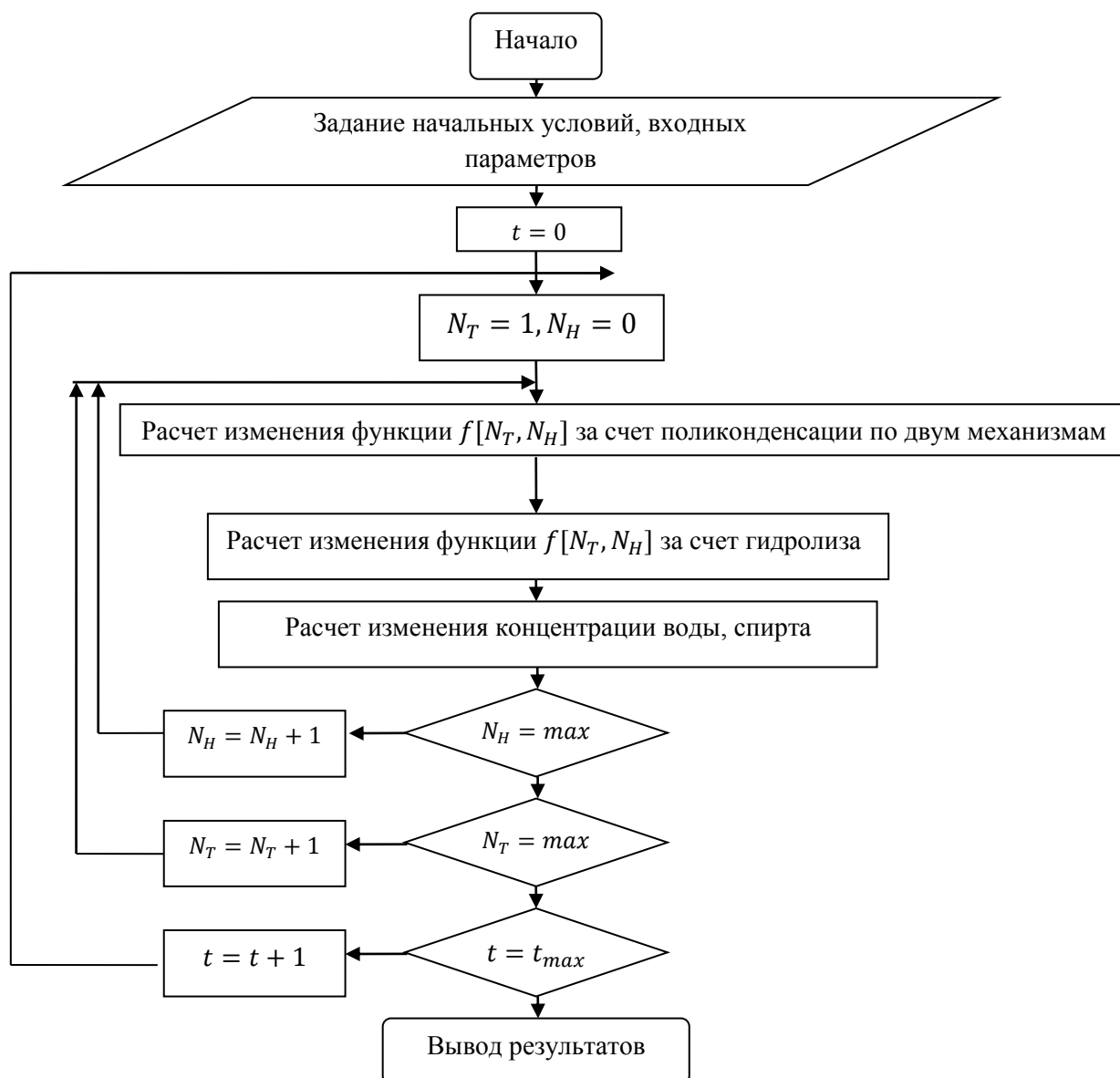


Рисунок 4.2. Итоговая блок-схема программы расчета по модели

Описанные выше методы оптимизации позволили значительно увеличить максимальное количество атомов титана в частице, для которого можно производить расчет, однако уже для 1000 атомов титана расчет ведется около 2-3 суток и небольшое увеличение числа атомов ведет к значительному увеличению времени расчета. Частица, которая содержит 1000 атомов титана имеет радиус около 3 нм, что значительно меньше, чем размеры частиц, полученных в экспериментах, поэтому нужно найти способ вести расчет для значительно большего количества атомов титана. Заметим, что скорость процесса гидролиза значительно превосходит скорости

процессов агрегации, поэтому гидролиз происходит быстро, пока частицы не успели вырасти в размере за счет агрегации, а значит процесс можно разделить на две стадии: в первой стадии происходит гидролиз и агрегация по двум механизмам. Для этой стадии 1000 атомов титана достаточно, так как частицы не успевают вырасти свыше 3 нм до того, как гидролиз пройдет полностью. Далее после того, как гидролиз полностью пройдет, наступает вторая стадия. Так как гидролиз полностью прошел, в частицах не остается групп OR, а значит агрегация идет только по механизму OH-OH, а также функция распределения будет зависеть только от переменной N_T ($N_R=0$, а N_H вычисляется из N_T и N_R по формуле 4.29), а так как функция распределения теперь зависит только от одной переменной, то можно значительно увеличить максимальное количество атомов титана, содержащееся в частице. На практике это число удалось довести до 1000000, что уже достаточно для расчета процесса (максимальный радиус частиц уже равен около 30 нм).

Также для ускорения расчетов было применено параллельное программирование с использованием технологии OpenMP [81-87]. Вычисления основных циклов разбивались на несколько потоков, которые исполнялись параллельно на разных ядрах процессора, что позволило ускорить работу программы примерно в 5 раз.

На основании описанного выше алгоритма расчета была написана программа для расчета процесса получения наночастиц диоксида титана на языке C++. Она подробно описана в приложении 1.

4.6 Определение параметров математической модели

Недостающими параметрами математической модели являются коэффициенты L_1, L_2 , входящие в константы скорости агрегации по механизмам поликонденсации I, II – K_1, K_2 , константа гидролиза K_3 .

Константа гидролиза, используемая в модели, соответствует кинетической константе реакции второго порядка. За отсутствием экспериментальных данных о кинетике реакции при расчете будет

использоваться константа гидролиза, приведенная в литературе [54]. Значение константы равно $3.74 \cdot 10^{-2}$ м³/кг*с при температуре 298 К. Зависимость константы скорости гидролиза от температуры выражается по уравнению Аррениуса следующим образом:

$$K_3 = 0.15 \cdot 10^6 \exp \left[\frac{-36.96 \cdot 10^3}{RT} \right]. \quad (4.52)$$

Методом сканирования был произведен подбор значений параметров L_1, L_2 таких, чтобы отклонение радиуса частиц от экспериментальных значений (погрешность) было минимальным.

В качестве эксперимента для определения параметров L_1, L_2 был выбран следующий эксперимент: при соотношении компонентов [1:4:200:0.5] средний радиус частиц равен 11 нм. Часть данных вычислительного эксперимента по определению кинетических параметров приведены в табл. 4.1:

Таблица 4.1.

Результаты вычислительного эксперимента по определению кинетических параметров

№	$L_1, \text{м}^3/\text{с}$	$L_2, \text{м}^3/\text{с}$	Средний радиус частиц, нм	Погрешность, %
1	$2 \cdot 10^{-26}$	$8 \cdot 10^{-26}$	6.07	44.8
2	$2 \cdot 10^{-25}$	$8 \cdot 10^{-25}$	10.88	1.1
3	$2 \cdot 10^{-24}$	$8 \cdot 10^{-24}$	17.90	62.7

Как видно из табл. 4.1, погрешность минимальна для значений параметров $L_1 = 2 \cdot 10^{-25}$ м³/с, $L_2 = 8 \cdot 10^{-25}$ м³/с.

4.7 Результаты расчета и их обсуждение

Чтобы определить последовательность проведения расчета, сначала нужно выяснить, какие входные параметры содержат уравнения модели, и каким образом они могут быть заданы. До начала расчета нужно задать

начальные условия, то есть значение функции f в момент времени $t = 0$. Перед началом реакции в системе присутствует только один вид частиц твердой фазы – алкоксид титана. Это значит, что функция распределения равна 0 при любых значениях N_T, N_O, N_H, N_R , кроме $N_T = 1, N_O = 4, N_H = 0, N_R = 4$. В этой точке значение функции равно концентрации алкоксида в системе, которая зависит от соотношений, в которых смешаны реагенты. Обычно мольное отношение реагентов задается в виде $[\text{алкоксид}]/[\text{вода}]/[\text{спирт}]/[\text{кислота}] = 1/x/y/z$. Нахождение частичной концентрации алкоксида заключается в определении общего объема раствора, содержащего 1 моль алкоксида, по формуле:

$$V_0 = \frac{\mu_1}{\rho_1} + \frac{x \cdot \mu_2}{\rho_2} + \frac{y \cdot \mu_3}{\rho_3} + \frac{z \cdot \mu_4}{\rho_4}. \quad (4.53)$$

Здесь μ – масса 1 моль вещества, ρ – плотность вещества, индексы 1, 2, 3, 4 относятся соответственно к алкоксиду, воде, спирту и кислоте. После этого рассчитывается начальное значение функции f :

$$f[0,1,4,0,4] = \frac{1}{V_0} N_A. \quad (4.54)$$

Некоторые физико-химические параметры веществ, входящих в систему, приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2.

Физико-химические параметры исходных веществ для синтеза наночастиц диоксида титана

Вещество	Алкоксид	Вода	Изопропанол	HNO ₃
Плотность при 20 °С, кг/м ³	810	998	785	1513
Вязкость при 20 °С, мПа*с	67	1.0	2.39	1.664
Мольная масса, г/моль	340	18	60	63
Мольный объем, см ³ /моль	420	18.9	76.4	44.2

Начальная концентрация воды рассчитывается аналогичным способом, но выражается не в част./м³, а в кг/м³:

$$C_{H_2O}^0 = \frac{x \mu_2}{V_0}. \quad (4.55)$$

Если выделяющийся при гидролизе спирт одинаков по составу со спиртом, содержащимся в системе, его концентрацию при $t = 0$ рассчитывают так же. В обратном случае начальная концентрация спирта принимается равной 0.

Когда начальные условия найдены, задают все физические величины, необходимые для расчета констант скорости. В выражение для константы скорости агрегации входят следующие величины (кроме физических постоянных):

ρ_1^0 , [кг/м³] – плотность жидкой фазы, которая находится по формуле:

$$\rho_1^0 = \left[\sum_i \frac{m_i}{\rho_i} \right]^{-1}, \quad (4.56)$$

где m_i – массовые доли компонентов смеси.

η , [Па·с] – динамическая вязкость жидкой фазы, которую можно найти для смеси:

$$\lg \eta_{\text{см}} = \lg \eta_1 + x \lg \eta_2 + y \lg \eta_3 + z \lg \eta_4, \quad (4.57)$$

T , [K] – абсолютная температура.

Для расчета потенциала взаимодействия частиц необходимо задать целый ряд характеристик жидкой и твердой фазы. Сюда относятся:

A – константа Гамакера, $A = 6 \cdot 10^{-20}$ Дж;

ε – диэлектрическая проницаемость среды, примем $\varepsilon = 80$;

$z = z_+ + z_-$ – сумма зарядов ионов электролита, так как в роли электролита выступает азотная или соляная кислота, $z = 2$;

φ_δ [мВ] – потенциал поверхности частицы в зависимости от pH раствора, кислотность среды определяется как $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, концентрация ионов водорода принимается равной концентрации кислоты (так как кислота сильная).

После того, как заданы значения всех физических величин, можно приступить к расчету.

На основании разработанного программного модуля были произведены расчеты. Расчет проводили при изменении мольного соотношения

компонентов[алкоксид]/[спирт]/ [вода]/[кислота]=1/x/y/z, где x=4, y меняется в диапазоне от 25 до 400, z - от 0 до 1. В зависимости от мольного соотношения компонентов [алкоксид]/[спирт]/ [вода]/[кислота] меняются скорости гидролиза, поликонденсации, функция распределения частиц по радиусам, средний радиус частиц.

Результаты расчетов радиуса частиц в зависимости от соотношения компонентов представлены в табл. 4.3:

Таблица 4.3.

Результаты расчетов радиуса частиц

№	Соотношение компонентов: [ТБОТ:спирт:H ₂ O:HNO ₃]	pH	Концентрация азотной кислоты, моль/л	Средний радиус частиц, нм
1	[1:4:25:0]	6.5	0	>100
2	[1:4:25:0.25]	1.98	0.2	13.5
3	[1:4:25:0.5]	1.64	0.4	14.9
4	[1:4:100:0.5]	1.96	0.19	12.6
5	[1:4:200:0.5]	1.96	0.11	10.6
6	[1:4:400:0.5]	2	0.06	8.1
7	[1:4:25:10 ⁻⁶]	6	10 ⁻⁶	>100
8	[1:4:25:1]	1.5	0.82	>100

Составляющие энергии взаимодействия частиц U_1 рассчитывались по формулам (3.18) – (3.24), причем энергия электростатического отталкивания для опытов № 2 – 6, 7 рассчитывалась по формуле (3.21), так как потенциал поверхности частиц для этих опытов $\varphi_\delta > 25$ мВ, а для опытов № 1 и 7 энергия электростатического отталкивания рассчитывалась по формуле (3.19), так как для этих опытов потенциал $\varphi_\delta < 25$ мВ.

В результате серии расчетов была найдена зависимость среднего радиуса частиц от концентрации азотной кислоты, представленная на рис. 4.3:

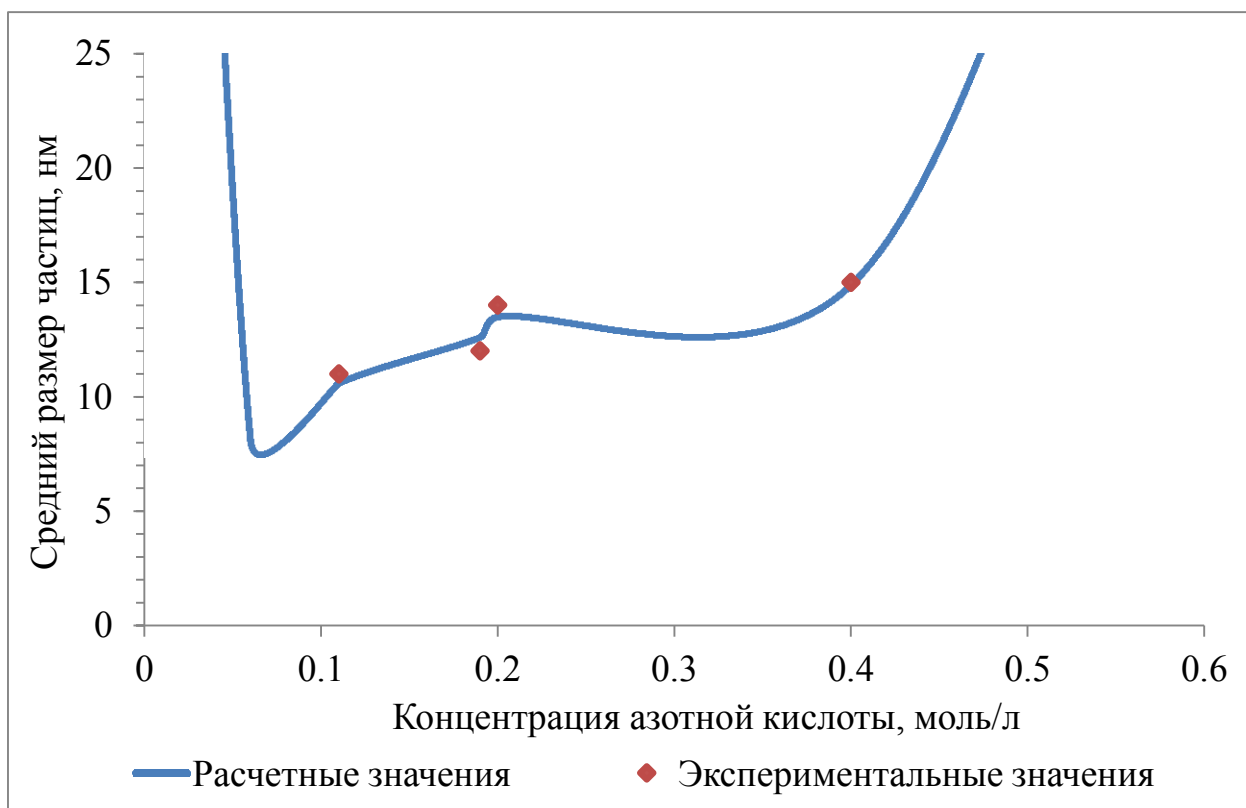


Рисунок 4.3. Зависимость среднего радиуса частиц от концентрации азотной кислоты

При увеличении концентрации азотной кислоты, увеличивается χ – обратная дебаевская толщина ионной оболочки, вследствие чего уменьшается сила отталкивания между частицами, а вместе с ней увеличивается средний радиус частиц. Когда же концентрация азотной кислоты близка к 0, важную роль играет φ_δ – потенциал поверхности частицы, который зависит от pH среды: с повышением pH φ_δ уменьшается, поэтому уменьшается сила отталкивания между частицами и увеличивается их средний радиус.

Результаты моделирования показали, что при концентрации азотной кислоты $c > 0.68$ моль/л механизм агрегации меняется с медленной на быструю, и средний размер частиц начинает превышать 100 нм. Также при малом значении концентрации азотной кислоты $c = 10^{-6}$ моль/л при pH~6

потенциал поверхности частицы становится близким к нулю, и силы отталкивания между ними практически отсутствуют, поэтому также наблюдается смена механизма агрегации с медленной на быструю, что приводит к существенному увеличению среднего размера частиц, превышающего 100 нм.

Результаты моделирования показали, 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]. 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. 4.4 представлен график изменения степени гидролиза (процента частиц, для которых гидролиз прошел полностью, то есть которые не содержат группу OR) во времени при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.5].

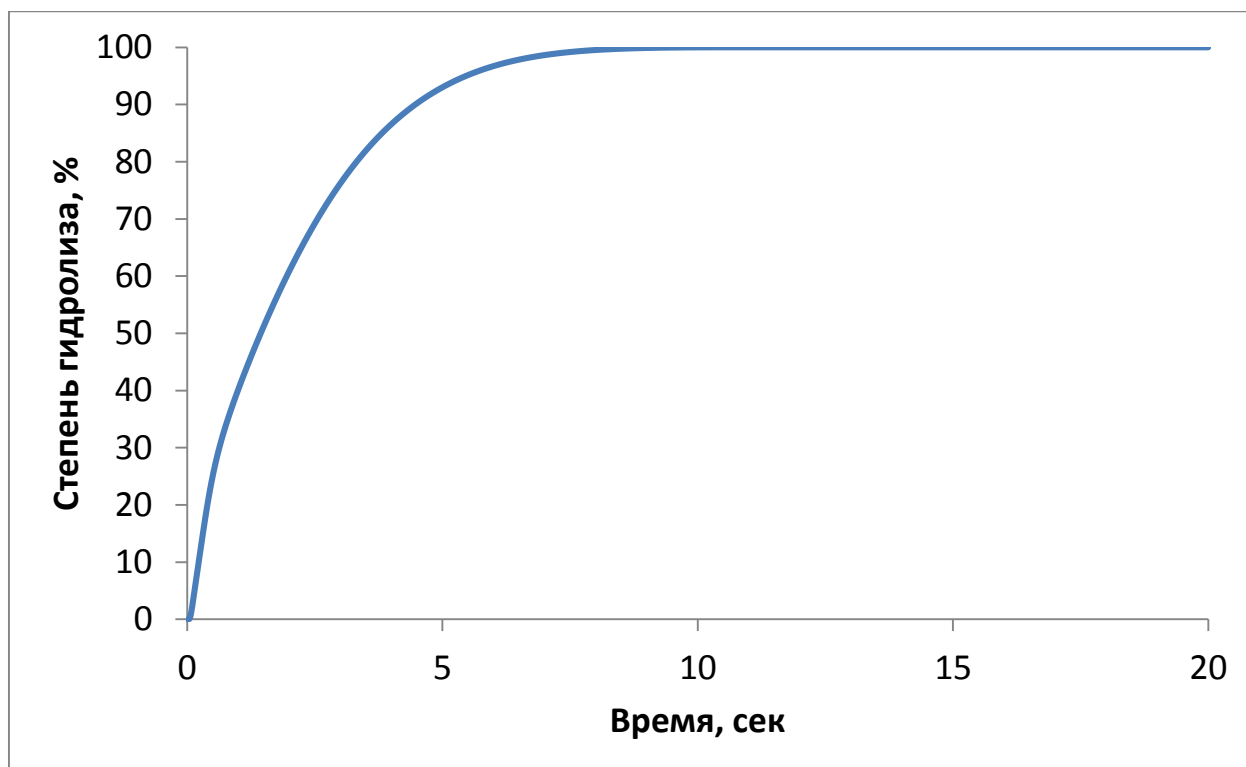


Рисунок 4.4. График изменения степени гидролиза во времени

Из графика видно, что к 10-й секунде частиц, содержащих группу OR практически не остается, а значит гидролиз проходит полностью.

На рис. 4.5 представлен график изменения процента частиц без группы OR во времени при мольном соотношении компонентов [1:4:400:0.5].

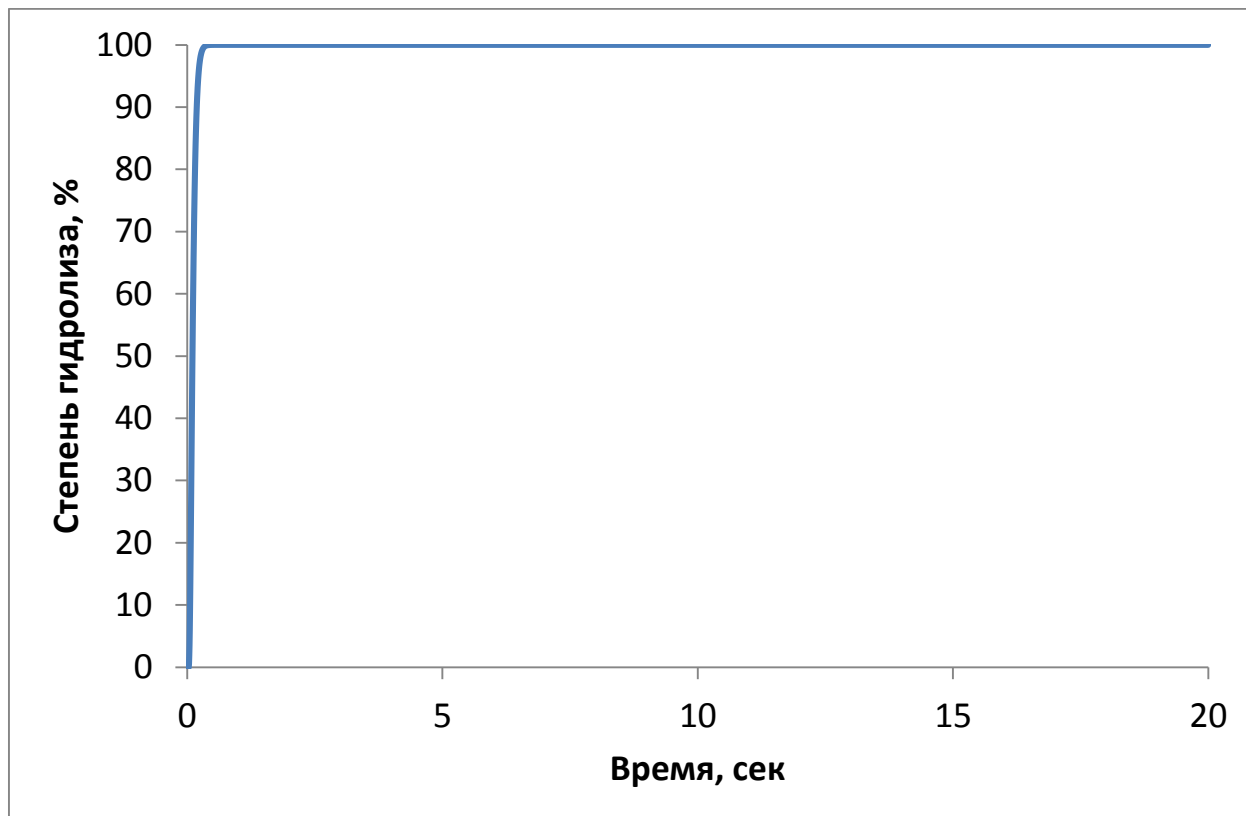


Рисунок 4.5. График изменения степени гидролиза во времени при мольном соотношении компонентов [1:4:400:0.5]

Из рис. 4.5 видно, что уже после 0.6 сек частиц, содержащих группу OR практически не остается, то есть гидролиз проходит примерно в 17 раз быстрее, чем при соотношении компонентов [1:4:25:0.5]. Такое соотношение скоростей процессов связано с тем, что в этом случае мольное соотношение вода : азотная кислота превышает в 16 раз подобное соотношение для первого примера, а скорость реакции гидролиза прямо пропорциональна концентрации воды.

Рассмотрим изменение скоростей гидролиза и агрегации во времени. На рис. 4.6 представлен график изменения относительных скоростей (то есть скоростей рассматриваемого процесса, деленных на общее число частиц в

текущий момент времени) процессов гидролиза и агрегации по двум механизмам при мольном соотношении [1:4:25:0.25].

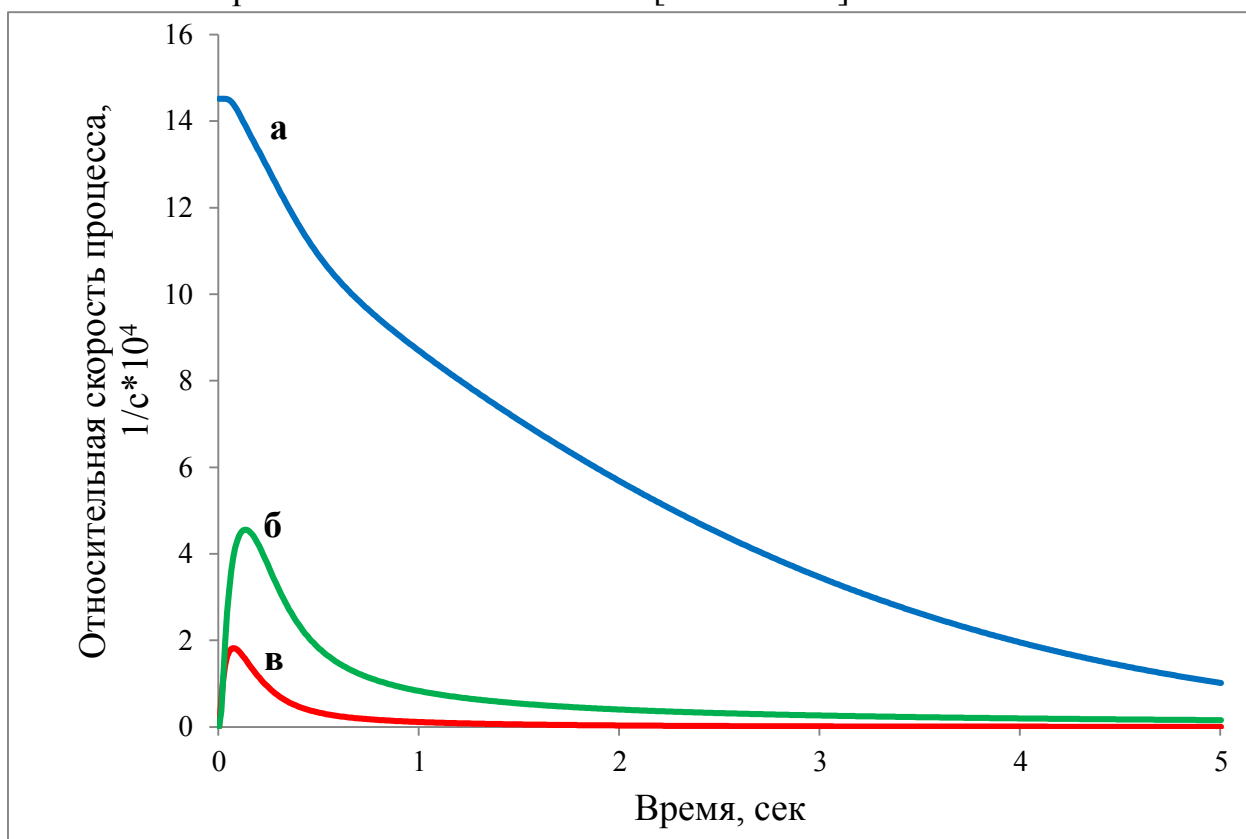


Рисунок 4.6. Скорости процессов гидролиза и агрегации. а – гидролиз; б – агрегация по механизму 2; в – агрегация по механизму 1 при мольном соотношении [1:4:25:0.25]

На рис. 4.6 видно, что скорость агрегации по механизму 1 ниже, чем скорость агрегации по механизму 2, что соответствует данным о соотношении этих скоростей, приведенным в [18]. Кроме того, скорость гидролиза превышает скорости агрегации, что соответствует данным литературы [18]. На графике также видно, как скорости процессов агрегации сначала увеличиваются, достигают некоторого максимума, а потом уменьшаются. Такой характер графика связан с тем, что изначально частицы не содержат групп ОН в своем составе и не могут агрегировать. Далее начинает протекать гидролиз, в результате которого OR группы частиц заменяются ОН группами воды, и эти частицы уже могут вступать в реакцию агрегации. По мере увеличения числа частиц, прошедших гидролиз, увеличивается процент частиц, вступающих в агрегацию, однако при

агрегации увеличивается размер частиц, а чем больше размер частиц, тем больше энергия отталкивания между ними, и, соответственно, меньше скорость агрегации. Это характеризует спад скоростей агрегации после достижения максимума.

На рис. 4.7 представлен график изменения среднего радиуса частиц во времени при мольном соотношении [1:4:25:0.5]:

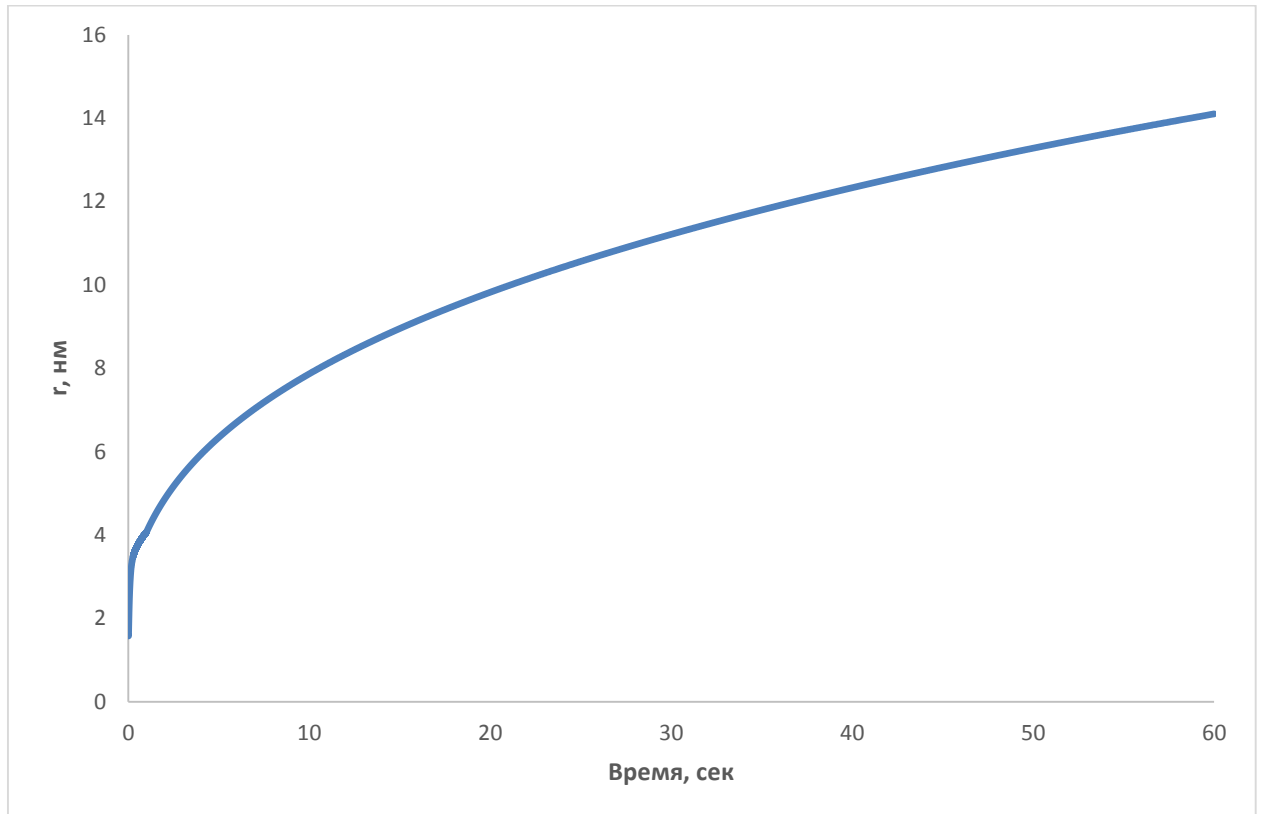


Рисунок 4.7. Зависимость среднего радиуса частиц от времени процесса при мольном соотношении [1:4:25:0.25]

На данном рисунке видно, как средний радиус частиц в начале растет быстро, но затем его рост замедляется. Это обусловлено скоростями процессов агрегации, показанными на рис. 4.6, так как именно при агрегации увеличивается размер частиц.

На рис. 4.8 представлен график изменения скоростей гидролиза и агрегации (по механизмам 1,2) при мольном соотношении [1:4:400:0.5].

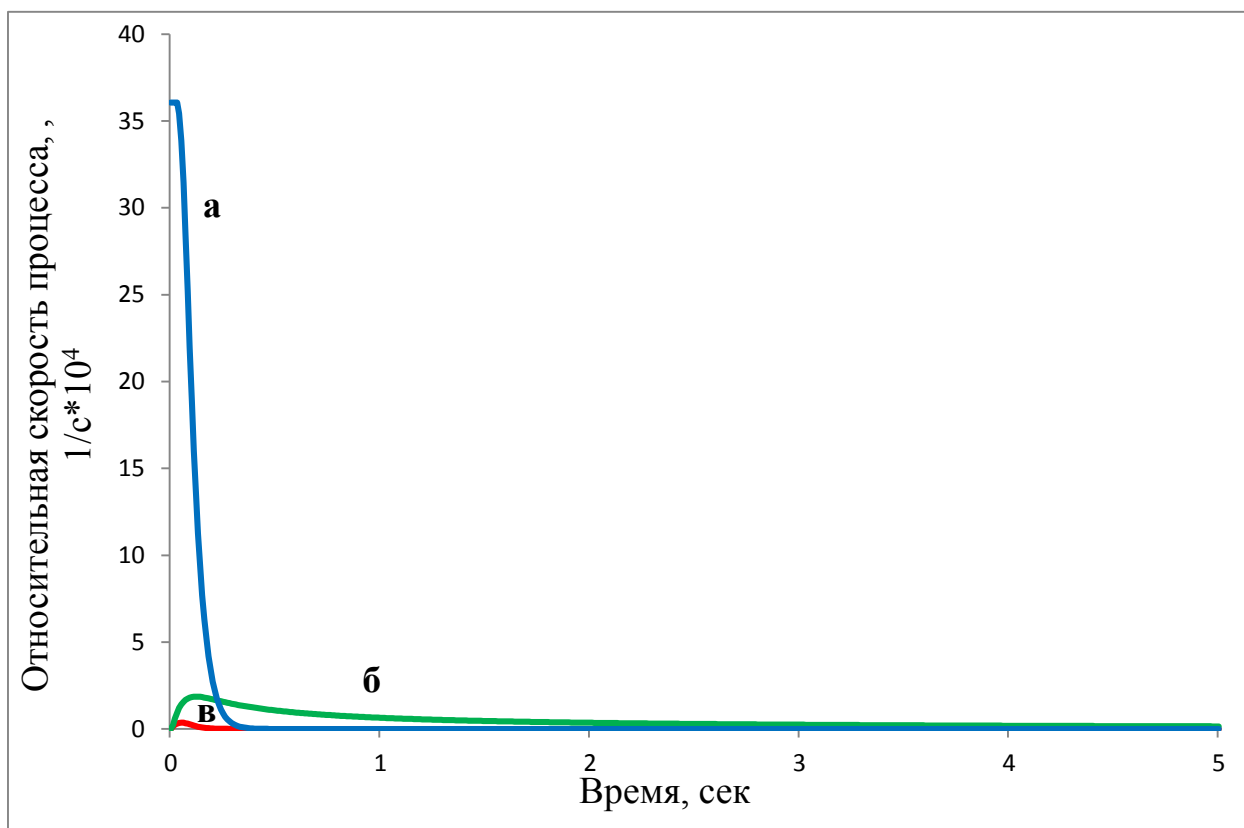


Рисунок 4.8. Скорости процессов гидролиза и агрегации. а – гидролиз; б – агрегация по механизму 2; в – агрегация по механизму 1 при мольном соотношении [1:4:400:0.5]

Скорость гидролиза превышает скорости поликонденсации по механизмам ОН-ОН, ОН-ОР: по первому в 21 раз, по второму в 84 раза. Такое соотношение скоростей процессов связано с тем, что в этом случае мольное соотношение вода : азотная кислота превышает в 16 раз подобное соотношение для первого примера, а приход и уход за счет гидролиза прямо пропорциональны концентрации воды.

Так как во всех рассмотренных случаях гидролиз проходил полностью, в конце в составе частиц остаются только атомы титана, кислорода, и водорода, а исходя из соотношений (4.50) и (4.51), количество атомов кислорода и количество атомов водорода определяются только количеством атомов титана в частице, а значит и размер частицы зависит только от количества атомов титана в ней. Количество атомов титана в частице изменяется одинаково при агрегации по механизмам ОН-ОН и ОН-ОР и не меняется при гидролизе. Когда же гидролиз полностью проходит, групп ОР

в частицах не остается и следовательно агрегация по механизму ОН-ОР не идет. Это можно также видеть на рис. 4.8: когда скорость гидролиза упала до нуля, агрегация по механизму 1 также прекратилась. Так как при мольном соотношении компонентов [1:4:400:0.5] гидролиз проходит за 0,6 сек вместо 10 сек при мольном соотношении [1:4:25:0.5], оставшиеся 19.4 сек процесса происходит только агрегация по механизму ОН-ОН, что приводит к уменьшению среднего размера частиц. Кроме того начальное значение функции распределения $f[0, 1, 4, 0, 4] = \frac{1}{V_0} N_A$ обратно пропорционально суммарному объему смеси, который тем больше, чем большее количество воды входит в смесь, а так как функция распределения входит в формулы для прихода и ухода за счет поликонденсации во второй степени, то при ее уменьшении в x раз, приход и уход за счет поликонденсации уменьшатся в x^2 раз, а значит относительное изменение функции распределения $(\Delta f/f)$ уменьшится в x раз, а значит и средний размер уменьшится. Все вышесказанное приводит к тому, что при мольном соотношении компонентов [1:4:400:0.5] образуются мелкие частицы (около 8 нм).

Кроме среднего размера частиц, рассчитывалось распределение частиц по размерам. На рис. 4.9 представлен график распределения частиц по радиусам при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.5].

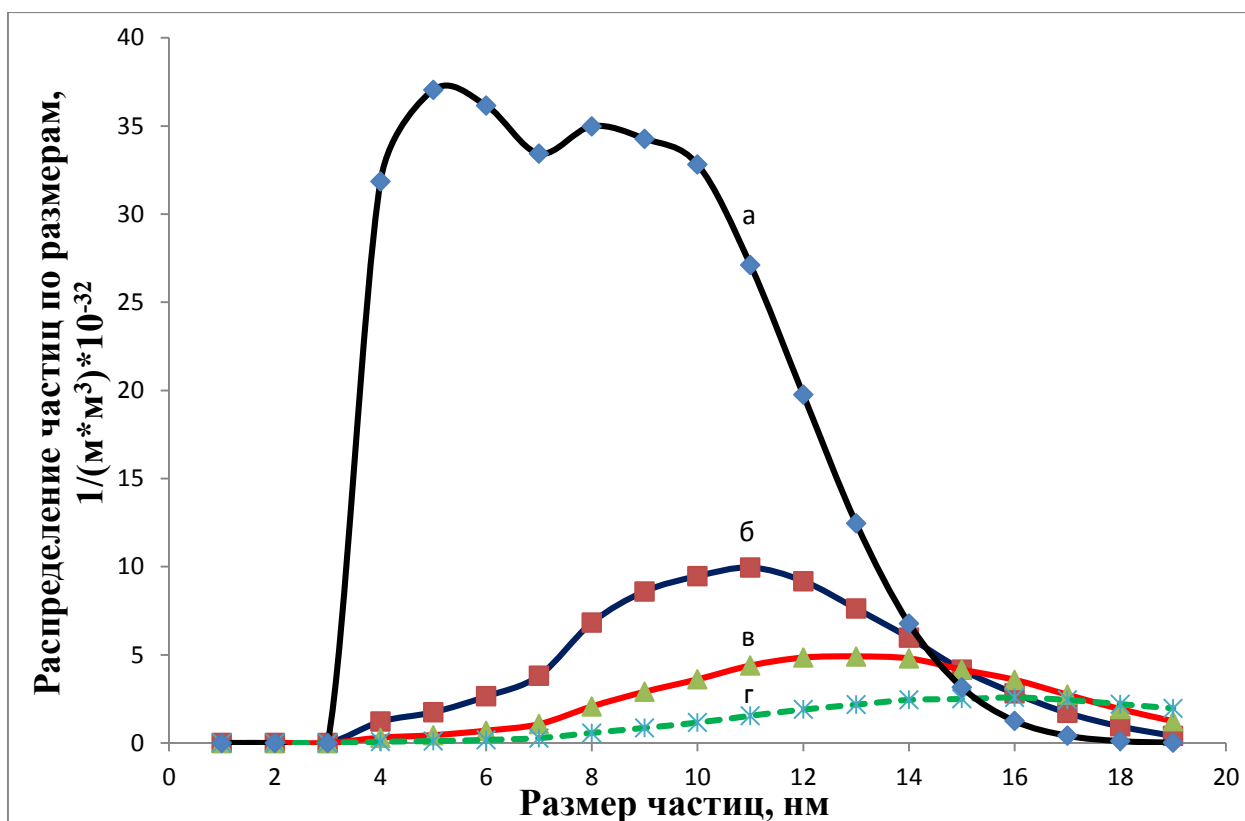


Рисунок 4.9. Распределение частиц диоксида титана по радиусам: а – $t = 1$ сек; б – $t = 5$ сек; в – $t = 10$ сек; г – $t = 20$ сек при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.5]

Видно, что с течением времени радиус частиц увеличивается и уменьшается их количество из-за их агрегации. Также на данном графике можно заметить наличие двух локальных максимумов при $t = 1$ сек. Чтобы разобраться, откуда берутся эти локальные экстремумы, построим график распределения по радиусам для более ранних времен. На рис. 4.10 представлен полученный график:

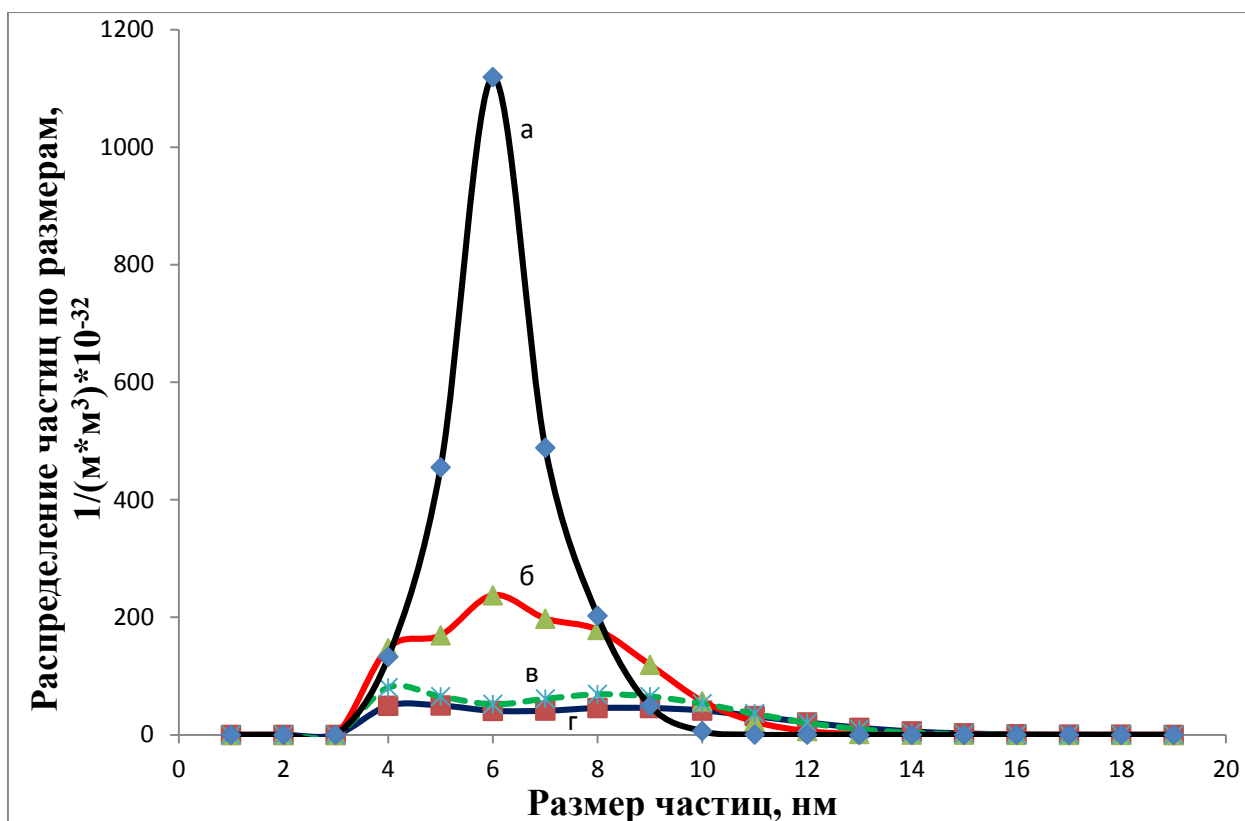


Рисунок 4.10. Распределение частиц диоксида титана по радиусам: а – $t = 0.15$ сек; б – $t = 0.3$ сек; в – $t = 0.6$ сек; г – $t = 0.8$ сек при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.5]

Видно, что при $t = 0.15$ сек имеется один ярко выраженный локальный максимум для радиуса 6 нм, но в дальнейшем за счет механизма гидролиза радиус частиц уменьшается и появляется локальный максимум в точке 4 нм, а с другой стороны за счет механизмов агрегации, радиус частиц увеличивается и появляется второй локальный максимум в точке 8 нм. Такие закономерности наблюдались также для распределения частиц по радиусам, полученным в экспериментах (рис. 2.3).

На рис. 4.11 представлен график распределения частиц по радиусам при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.25].

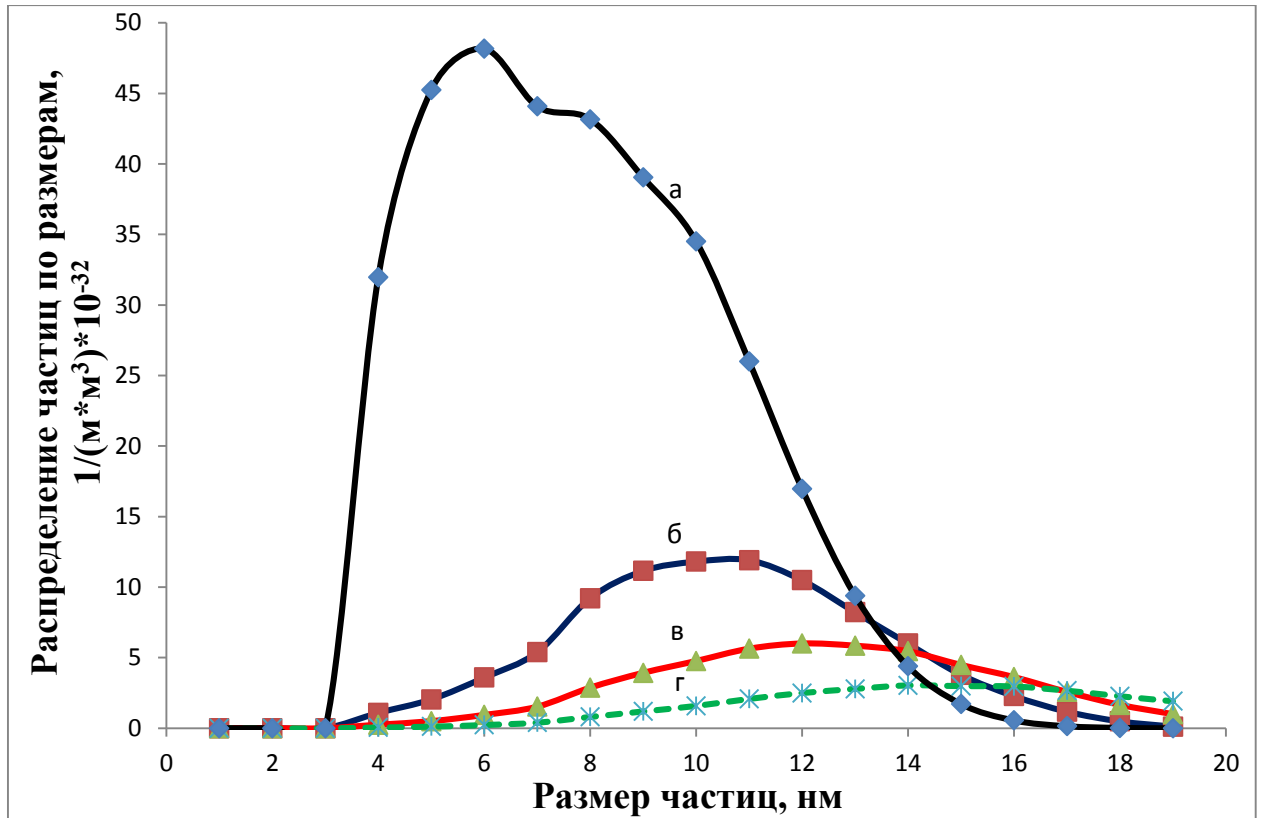


Рисунок 4.11. Распределение частиц диоксида титана по радиусам: а – $t = 1$ сек; б – $t = 5$ сек; в – $t = 10$ сек; г – $t = 20$ сек при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.25]

Из рис. 4.11 видно, что динамика поведения распределения частиц по размерам при мольном соотношении компонентов [1:4:25:0.25] аналогично поведению этой функции для мольного соотношения [1:4:25:0.5]. Также на начальном периоде прослеживаются два локальных максимума на графике распределения частиц по размерам, что связано с конкуренцией влияния механизмов гидролиза и агрегации.

На рис. 4.12 представлен график распределения частиц по радиусам при мольном соотношении компонентов [1:4:400:0.5].

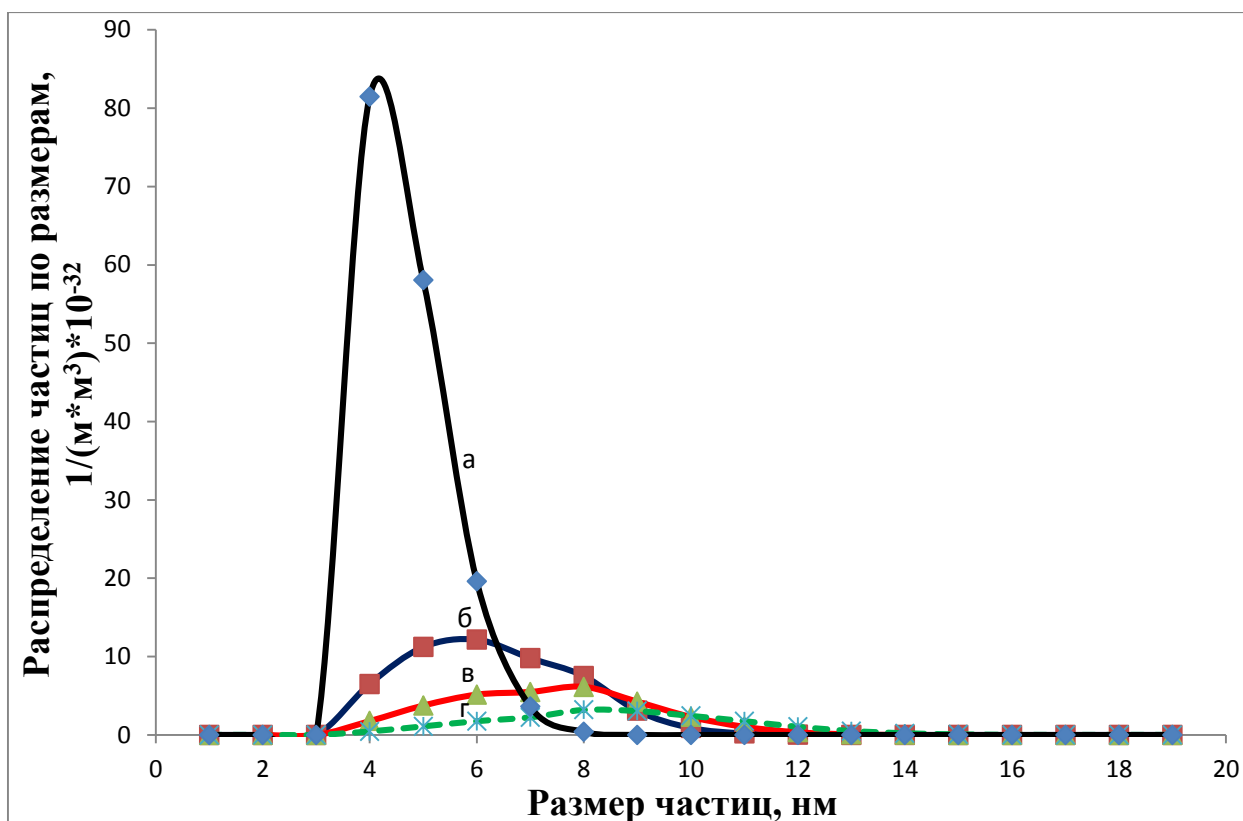


Рисунок 4.12. Распределение частиц диоксида титана по радиусам: а – $t = 1$ сек; б – $t = 5$ сек; в – $t = 10$ сек; г – $t = 20$ сек при мольном соотношении компонентов [1:4:400:0.5]

Видно из рис. 4.12, что при мольном соотношении компонентов [1:4:400:0.5] поведение распределения частиц по размерам на начальном периоде существенно отличается от поведения функций при мольных соотношениях [1:4:25:0.25] и [1:4:25:0.5], что связано с преобладающим влиянием механизма гидролиза на вид распределения частиц по размерам.

4.8 Выводы по главе 4

1. Разработана математическая модель золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана, учитывающая физико-химическую сущность протекающих явлений: реакцию гидролиза, механизмы поликонденсации (характеризующие взаимодействие групп OH-OH и OR-OR в частицах).

2. Математическая модель предсказывает распределение частиц диоксида титана по радиусам в зависимости от мольных соотношений компонентов, условий проведения золь-гель процесса.

3. Уравнения математической модели были обезразмерены для повышения точности расчетов.

4. Для оптимизации расчетов уравнений математической модели были построены оптимальные алгоритмы (позволившие рассчитывать кластеры с большим содержанием атомов титана ~ 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] определяется в основном механизмом гидролиза.

7. Показано, что механизм поликонденсации ОН-ОН является преобладающим над механизмом ОР-ОН.

8. В результате расчетов найден диапазон концентраций азотной кислоты (0.2 – 0.4 моль/л), обеспечивающий устойчивый радиус наночастиц диоксида титана (14 – 15 нм).

ГЛАВА 5 ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ СИНТЕЗА КАТОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СО СНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Перед диссертантом исследователями лаборатории электрохимии института физической и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН была поставлена задача получения наночастиц диоксида титана средним размером (радиусом) 14 – 15 нм для использования этих частиц при создании исследователями лаборатории катодного катализатора водородного топливного элемента.

В главе 3 на основе термодинамического подхода была доказана возможность получения наноразмерных частиц TiO_2 в диапазоне [7 – 30 нм]. Результаты математического моделирования, представленные в главе 4 подтвердили, что при мольных соотношениях компонентов [1:4:25:0.25] и [1:4:25:0.5] возможно получение наночастиц TiO_2 с средним размером [14 – 15 нм]. В лабораторном реакторе по схеме, представленной в главе 2, были получены партии частиц TiO_2 , используемые исследователями лаборатории электрохимии для получения катодного катализатора.

5.1 Синтез катодных катализаторов на TiO_2 со сниженным содержанием платины и их использование в топливных элементах

Эксперименты по использованию диоксида титана для синтеза катодных катализаторов топливных элементов со сниженным содержанием платины проводились сотрудниками лаборатории электрохимии института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы" в рамках Государственного контракта № 16.513.11.3039 по теме "Разработка методов создания и исследование наноструктурированных электрокаталитических систем, с уменьшенным содержанием платины, при использовании новых типов носителей (нанотрубки, диоксиды титана) и электродов ТЭ на их основе,

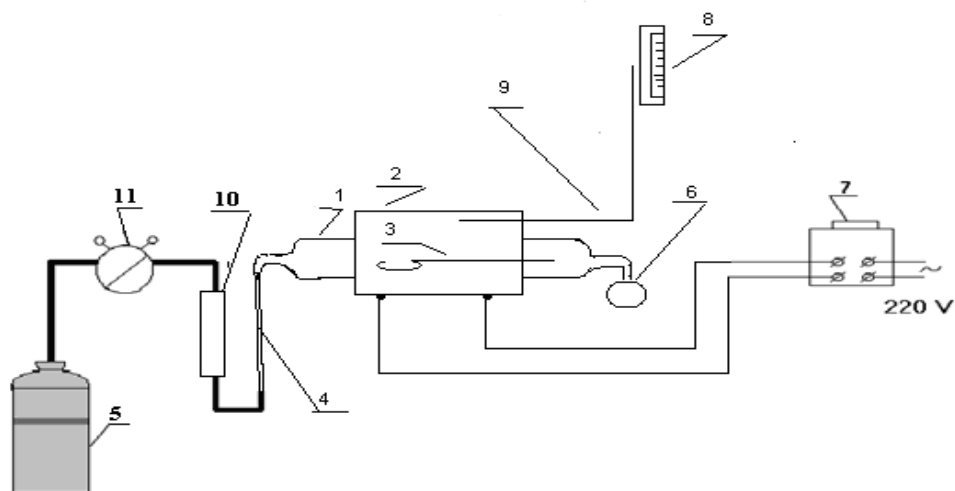
оптимизированных путем моделирования процессов, с целью создания топливных элементов нового поколения, со сниженной стоимостью". Результаты работы отражены в отчете [88].

На основании анализа литературных данных и результатов исследований сотрудниками института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН для синтеза катализатора со сниженным содержанием платины была выбрана триметаллическая система PtCoCr. Синтез новых катализаторов, включающих Pt, основан на представлениях о кинетике, механизме, селективности в реакции восстановления кислорода до воды и влиянии кислородсодержащих частиц, хемосорбированных из воды, и блокирующих поверхность для адсорбции молекулярного кислорода. Взаимодействие Pt с носителем изменяет электронную структуру наночастиц металлической фазы, активность и коррозионную стабильность. Выбор триметаллической системы для синтеза катализатора на диоксиде титана обусловлен тем, что сплавы платины с "базовыми" металлами обеспечивают увеличение активности платины в их составе за счет образования структур ядро-оболочка. При этом свойства платины в оболочке изменены под лигандным влиянием ядра (сплава). В результате этого изменяется заполнение платины кислородсодержащими частицами, хемосорбированными из воды, и как следствие увеличивается скорость восстановления молекулярного кислорода и селективность реакции в отношении восстановления O_2 до воды [89].

Синтез PtCoCr/TiO₂ катализатора на основе полученного в диссертационной работе TiO₂ осуществляли сотрудники лаборатории электрохимии высокотемпературным методом. В качестве носителя был использован диоксид титана, полученный при выполнении диссертационной работы, раствор платинохлористоводородной кислоты (H₂PtCl₆), тетра(п-метоксифенил)порфирин кобальта (ТМФПСо) и фталоцианин хрома (CrФц) в виде их растворов в смеси спирта и хлороформа.

Расчетное количество ТМФПС_о помещали в хлороформ, а СгФц в смесь (1:1) хлороформа и этанола и подвергали ультразвуковой обработке. Навеску TiO₂ в этиловом спирте также обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа. Затем суспензии смешивали, добавляли необходимое количество раствора H₂PtCl₆ и продолжали обработку еще в течение 2ч. Оборудованием для смешивания и перемешивания прекурсоров катализаторов являлась ультразвуковая ванна ПСБ-Галс.

Затем растворитель выпаривали на водяной бане при непрерывном перемешивании и проводили пиролиз сухого остатка при температурах от 700 до 850⁰С в инертной атмосфере аргона или гелия. Оборудованием для пиролиза служила лабораторная установка с кварцевой трубкой, помещенной в цилиндрическую печь. Между печкой и кварцевой трубкой устанавливают термопару. Схема установки представлена на рис. 5.1 [88].



1 – реактор(кварцевая труба); 2 – печь; 3 – лодочка с катализатором; 4 – штуцер для подвода газовой фазы; 5 – баллон с аргоном; 6 – водяной затвор для выходящего аргона; 7 – лабораторный трансформатор; 8 – хромель-алюмелевая термопара; 9 – милливольтметр; 10 – вентиль тонкой регулировки; 11 – редуктор с манометрами.

Рисунок 5.1. Схема установки для высокотемпературного синтеза катализаторов

В табл. 5.1 представлены процентные соотношения компонентов для проведения синтеза катализаторов [88].

Таблица 5.1.

Процентное соотношение компонентов для синтеза катализаторов

№ партии катализатора	Соотношение компонентов, % TiO ₂ /Pt/ТМФПСо/ ФцCr/	Соотношение Pt/(Со+Cr), ат. %	Температура пиролиза, °С
1, 2	55/16/16/13	1 /0.7	740
3, 4	35/15/30/20	1/0.8	740
5	35/15/30/20	1/0.8	780
6	35/15/30/20	1/0.8	800
7	35/15/30/20	1/0.8	850
8	50/0/25/25	1/1	740
9	29/15/33/24	1/1	740

Высокотемпературную обработку проводили в кварцевом реакторе при непрерывном пропускании инертного газа и медленном повышении температуры. Каталитическую смесь (сухой порошок) взвешивали, переносили в кварцевую лодочку и помещали ее в кварцевый реактор. При достижении необходимой температуры катализатор выдерживали в течение 1 часа. Охлаждение проводили также в атмосфере инертного газа. Синтезированный катализатор взвешивали и по разнице исходного веса и полученного определяли убыль веса, которая, как правило, не превышала 20%. Затем катализатор обрабатывали 0.5 М H₂SO₄ при температуре 60 °С в течение 2-х часов для удаления слабо связанных металлов, не вошедших в состав сплава с Pt и их оксидов [88].

5.2 Анализ характеристик полученных экспериментальных образцов катодных катализаторов на TiO_2 со сниженным содержанием платины

Сотрудниками лаборатории электрохимии были синтезированы катодные катализаторы PtCoCr/TiO_2 с содержанием платины 20 мас.%, что в два раза меньше по сравнению с содержанием платины в моноплатиновых коммерческих катализаторах, используемых в настоящее время для катодов низкотемпературных водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ) [90].

В табл. 5.2 представлены характеристики синтезированных катализаторов [88]. Можно отметить, что характеристические параметры реакции восстановления кислорода на синтезированных системах зависят от массы катализатора на электроде и величины электрохимически доступной поверхности платины в составе металлической фазы. Активность катализаторов представлена в виде удельной массовой активности (mA/mg_{Pt}) и удельной активности на единицу поверхности платины ($\text{mA/cm}^2_{\text{Pt}}$) (табл. 5.2). Несмотря на заметный разброс в величинах удельной активности можно отметить, что по активности ($\text{mA/cm}^2_{\text{Pt}}$) синтезированный катализатор близок к коммерческому 40%Pt/C ($85 \text{ mA/cm}^2_{\text{Pt}}$). Последняя величина является важной характеристикой активности платины в составе катализатора. Поверхность платины в каталитической системе определяли из ЦВА по количеству электричества, пошедшего на десорбцию водорода (рис. 5.2), принимая, что на десорбцию монослоя водорода расходуется 210 мкКл/cm^2 [88]. Следует отметить, что характер циклических вольтамперограмм триметаллического катализатора несколько отличается от ЦВА Pt/C катализатора. В первую очередь это относится к водородной области потенциалов, где в большей степени проявляется второй (при более положительном потенциале) анодный максимум десорбции водорода. Такой характер кривых наблюдается в случае образования сплава платины с переходными металлами [89]. Следует отметить, что платина в катализаторе имеет величину поверхности до $40 \text{ м}^2/\text{г}$, что связано с

размерами носителя TiO_2 , которые по данным РФА составляют 27 – 30 нм (диаметр частиц).

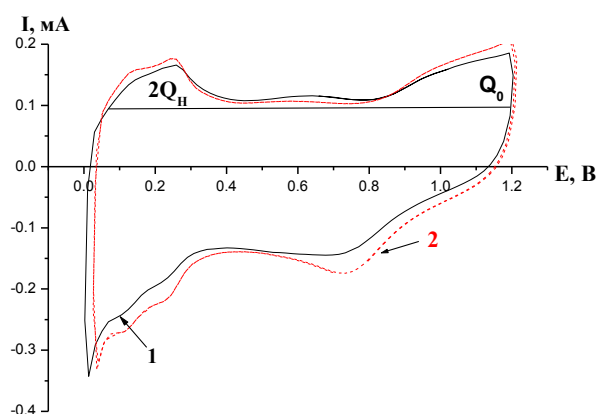
Таблица 5.2.

Электрохимические характеристики некоторых PtCoCr/TiO_2 катализаторов.

Количество катализатора на электроде 20 и 40 мкг [88]

№ образца	$E_{ст.}$, В(ОВЭ)	i , мА/мг $_{Pt}$, при $E=0.8$ В	i , мкА/см $^2_{Pt}$, при $E=0.9$ В	Число электронов, n при $E=0.22$
1	0.99	13	62	3.1
	0.97	25	85	3.5
2	0.94	24	54	3.4
	0.97	27	55	3.6
3	0.96	21	51	3.0
	0.96	30	51.5	3.2
4	0.96	18	62	3.2
	0.98	20	63	3.2
	0.98 ¹	31 ¹	74 ¹	3.5 ¹
5	0.98	20	48	3.3
	0.98	22	61	3.6

¹ Приведены значения для количества катализатора на электроде 60 мкг.



1 – исходный катализатор; 2 – после 1000 циклов в области потенциалов 0.02 – 1.2В. $2Q_H$ и Q_0 область ЦВА, по которой рассчитывали заполнение поверхности хемосорбированным из воды кислородом ($Q_0/2Q_H$).

Тонкослойный дисковый электрод (200 мкг/см 2), 0.5 М H_2SO_4 , аргон, 100 мВ/с, 20 °С

Рисунок 5.2. ЦВА PtCoCr/TiO_2 катализатора [88]

Исследование влияния температуры пиролиза на характеристики катализатора, проведенное методом РФА сотрудниками лаборатории электрохимии [88], показало, что при всех температурах (780, 800 °С) имеет место образование твердых растворов, что отражается и на форме ЦВА. Однако размер частиц металлической фазы, частиц диоксида титана и количество Со и Сг, вошедших в состав сплава, различаются (табл. 5.3).

Таблица 5.3.

Доля кобальта и хрома, вошедших в состав твердого раствора с платиной и размеры частиц металлической фазы и диоксида титана при различных температурах синтеза [88]

Температура, °С	Вес.% Со в сплаве	Вес.% Сг в сплаве	Размер частиц, нм	
			Pt	TiO ₂
780	2	1.5	15	28(анатаз)
800	2.5	1.8	9	30(анатаз)

5.3 Тестирование катализаторов, синтезированных на диоксиде титана, в составе мембранно-электродного блока водородно-кислородного топливного элемента

Катодные катализаторы используются в топливных элементах, которые могут производить энергию для электродвигателя транспортного средства, заменив двигатель внутреннего сгорания. Процесс электрокатализа, протекающий в ТЭ, является наиболее эффективным методом получения энергии. В двигателе внутреннего сгорания КПД составляет десятки процентов (самые эффективные - 20-30%). На практике КПД топливного элемента достигает 50 % и стремится к 70-80 %. КПД топливных элементов может оставаться на довольно высоком уровне, даже когда они используются не на полную номинальную мощность, что является серьезным преимуществом по сравнению с двигателями внутреннего сгорания.

При использовании топливных элементов практически не бывает вредных выбросов. При работе двигателя на чистом водороде в качестве побочных продуктов образуются только тепло и чистый водяной пар. Состав

выбросов зависит от природы источника водорода. При использовании метанола образуются нулевые выбросы оксидов азота и оксида углерода и только небольшие выбросы углеводорода. Выбросы увеличиваются по мере перехода от водорода к метанолу и бензину, хотя даже при использовании бензина уровень выбросов будет оставаться достаточно низким. В любом случае замена сегодняшних традиционных двигателей внутреннего сгорания на топливные элементы привела бы к общему снижению выбросов CO_2 и оксидов азота.

Топливные элементы предлагают энергию высокого качества и повышенной надежности. Они долговечны, у них нет подвижных частей, и они производят постоянный объем энергии.

Водородный топливный элемент (ТЭ) представляет собой электрохимическое устройство, преобразующее энергию реакции соединения водорода с кислородом напрямую в электричество, минуя малоэффективные, идущие с большими потерями, процессы горения. Схема водородного топливного элемента представлена на рис. 5.3.

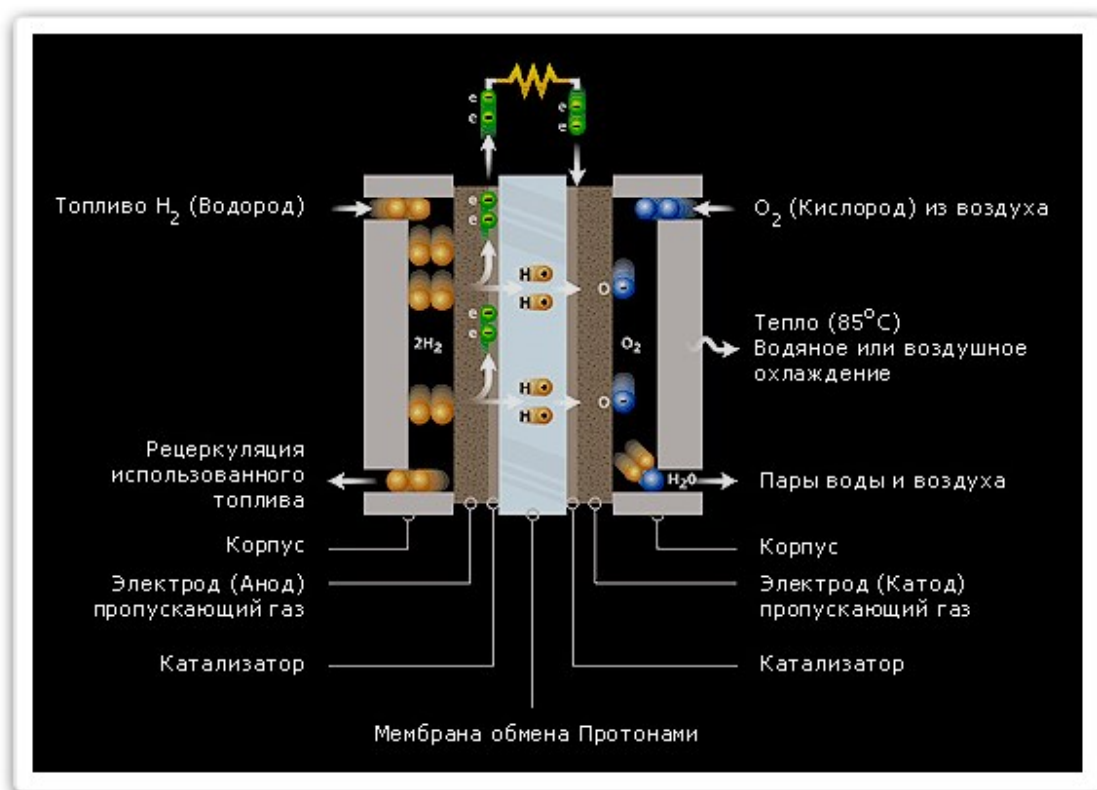
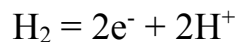
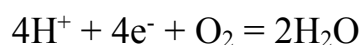


Рисунок 5.3. Схема водородного топливного элемента

Химические реакции в топливном элементе идут на пористых электродах (аноде и катоде), активированных катализатором, по следующей схеме. Водород поступает на анод топливного элемента, где его атомы разлагаются на электроны и протоны:

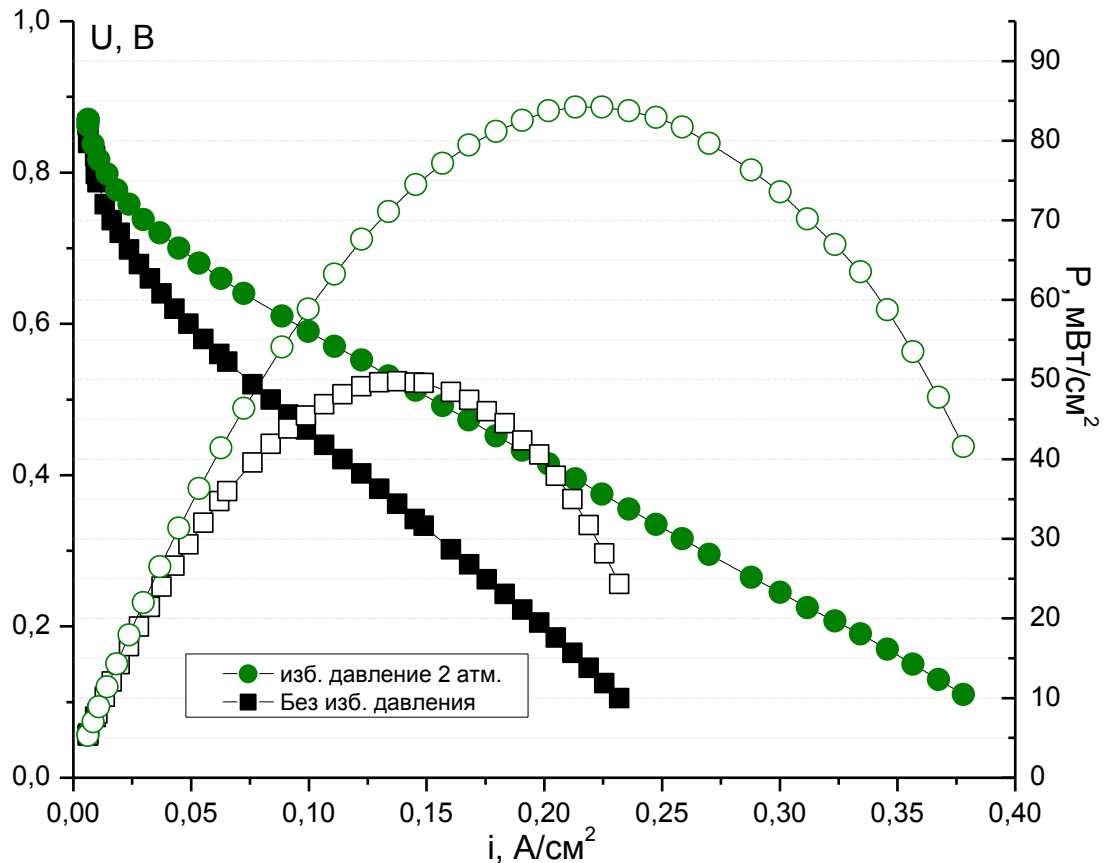


Электроны поступают во внешнюю цепь, создавая электрический ток. Протоны, в свою очередь, проходят сквозь протонообменную мембрану на катодную сторону, где с ними соединяется кислород и электроны из внешней электрической цепи с образованием воды:



Побочными продуктами реакции, таким образом, являются тепло и водяной пар. Напряжение, возникающее при этом на единичном топливном элементе, обычно не превышает 1,1 В. Для получения необходимой величины напряжения топливные элементы соединяются последовательно в батареи, а для получения необходимого тока батареи ТЭ соединяются параллельно. Такие батареи ТЭ вместе с элементами газораспределения и терморегулирования монтируются в единый конструктивный блок, называемый электрохимическим генератором.

Триметаллические катализаторы, синтезированные на полученном в диссертационной работе диоксиде титана, были испытаны сотрудниками лаборатории электрохимии в составе активного слоя катода мембранно-электродного блока (МЭБ) водородно-кислородного топливного элемента. Результаты представлены на рис. 5.4 [88].

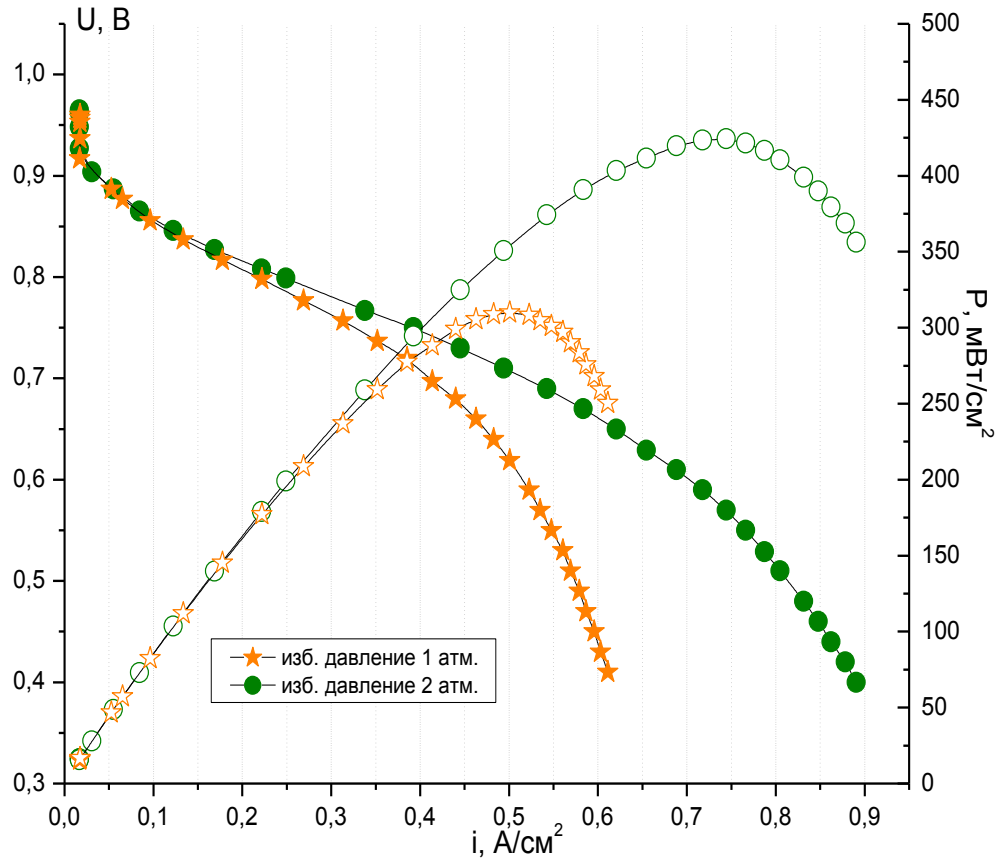


Катализатор анода: Pt/C (Е-ТЕК), 0.2 мг_{Pt}/см². Катализатор катода: 20 мас.% PtCoCr/TiO₂, 0.2 мг_{Pt}/см².

Рисунок 5.4. Характеристики H₂-O₂ ТЭ с МЭБ площадью 5 см², температура 65 °С [88]

Были получены более низкие разрядные характеристики PtCoCr/TiO₂ по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором. Они обусловлены недостаточной электронной проводимостью диоксида титана. Для повышения характеристик МЭБ с использованием катализаторов такого типа был разработан новый катализатор PtCoCr/MTiO₂[88], где MTiO₂ – новый материал-носитель вида C_xN_y-TiO₂, полученный при модифицировании TiO₂ азотсодержащими прекурсорами для образования на поверхности TiO₂ азотсодержащего углеродного материала C_xN_y с целью повышения электропроводности.

На рис. 5.5 представлены характеристики МЭБ с катодами на основе PtCoCr/MTiO₂.



Катализатор анода: Pt/C (Е-ТЕК), 0.2 мг_{Pt}/см². Катализатор катода: 20 мас.% PtCoCr/MTiO₂ + 10 % XC72 (от массы АС), 0.2 мг_{Pt}/см².

Рисунок 5.5. Характеристики водородо-воздушного ТЭ с МЭБ площадью 25 см², температура 65 °С

Катализаторы такого типа являются принципиально новыми системами для электрокатализа катодного восстановления кислорода и заслуживают дальнейшего развития работ по созданию ТЭ на их основе.

В заключение приведена табл. 5.4 сопоставления характеристик водородо-воздушных ТЭ с оптимизированными МЭБ на основе синтезированных катализаторов. Как следует из представленных данных катализатор PtCoCr/MTiO₂ сохраняет или даже превышает характеристики, достигаемых при использовании коммерческих платиновых катализаторов, при этом расход платины снижается вдвое.

Таблица 5.4.

Характеристики водородо-воздушных ТЭ в зависимости от типа катодного катализатора. МЭБ площадью 25 см², 65°С.

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

5.4 Анализ финансовой привлекательности использования ТЭ с катализаторами на основе диоксида титана

Основным препятствием для коммерциализации топливных элементов заключается в использовании электрокатализатора на основе платины. Использование данного металла приводит к ряду значительных проблем, ограничивающих применение топливных элементов.

Во-первых, стоимость платины достаточно высока, и ее ресурсы недостаточны. С другой стороны количество платины, необходимое для замены всех двигателей внутреннего сгорания на топливные элементы, сравнимо с ее мировым запасом (100 000 тонн). При этом также существует потребность в ТЭ для других видов транспорта и для домашних автономных источников электроэнергии.

Во-вторых, существенным недостатком платины является то, что она легко и необратимо отравляется окисью углерода (CO) и сероводородом (H₂S) – примесями, неизбежно присутствующими в дешевых топливах, таких как реформинг-газ (продукты конверсии органического топлива) и био-газ, полученный из отходов органического происхождения.

Произведем оценку финансовой выгоды от использования ТЭ на основе мембранно-электродных блоков (МЭБ) PtCoCr/MTiO₂. Расчет

стоимости платины, необходимой для среднего автомобиля с двигателем мощностью 50 кВт, представлен в табл. 5.5.

Таблица 5.5.

Сравнение стоимости катализаторов при использовании ТЭ площадью 25 см² в двигателе мощностью 50 кВт

Катализатор катода	Содержание Pt в МЭБ, мг	Мощность МЭБ, Вт	Кол-во МЭБ в двигателе, шт	Содержание Pt в двигателе, г	Стоимость Pt в двигателе, руб	Коммерческая выгода, %
40%Pt/C	20	10.5	4 762	95	171 000	
PtCoCr/M TiO ₂	15	10.625	4 706	70.6	127080	34.5

Курс платины – примерно 1800 руб. за грамм.

Как видно из таблицы, коммерческая эффективность от использования ТЭ на основе синтезированного катализатора составляет 34,5%. Тем не менее, стоимость катализатора в целом для двигателя очень значительна. Поэтому во всем мире проводят интенсивные исследования по синтезу би- и триметаллических катализаторов с пониженным содержанием платины или ее замены.

5.5 Инженерный расчет параметров реактора для получения диоксида титана, используемого в топливных элементах

Проведем расчет объема реактора, нужного для производства диоксида титана для топливных элементов двигателей 1000 автомобилей в год. Двигатель среднего автомобиля должен вырабатывать мощность 50 кВт. Для производства одного двигателя требуется около 47 г платины (из табл. 5.4). Исходя из табл. 5.3, массовая доля платины в катализаторе будет составлять 20%, а массовая доля диоксида титана $100 - 20 - 2,5 - 1,8 = 75,7\%$. Значит для производства одного двигателя потребуется $47 / 15 * 5 * 75,7 / 20 = 89$ г диоксида титана. Домножив это число на требуемое количество автомобилей (1000) и поделив на количество часов в году (8000), получим требуемый выход

диоксида титана в час: $89 \cdot 1000 / 8000 = 11.1$ г/ч. Возьмем за время синтеза максимальное время синтеза - 2 часа. Тогда в результате одного цикла синтеза нам нужно получить на выходе $11.1 \cdot 2 = 22.2$ г диоксида титана. Предположим, что у нас на входе было x моль тетробутоксититана. На выходе число атомов титана не изменится, а значит будет x моль диоксида титана. Молярная масса диоксида титана равна 80 г/моль. Значит масса диоксида титана на выходе равна $80x$ г. Отсюда $x = 22.2 / 80 = 0.28$. Исходя из мольного соотношения компонентов (1:4:25:0.5), получим, что в смеси было $4 \cdot 0.28 = 1.12$ моль изопропанола, $25 \cdot 0.28 = 7$ моль воды и $0.5 \cdot 0.28 = 0.14$ моль азотной кислоты. Из этих данных можно вычислить суммарный объем смеси, сложив объемы всех компонентов, полученные путем умножения их количества молей на молярный объем: $V = 0.28 \cdot 420 + 1.12 \cdot 76.4 + 7 \cdot 18.9 + 0.14 \cdot 44.2 = 341.6 \text{ см}^3 = 0.34 \text{ л}$. Для проведения синтеза реактор должен быть заполнен примерно на $2/3$ своего объема, а значит объем требуемого реактора равен $0.34 \cdot 3/2 = 0,51 \text{ л}$. Таким образом, объем реактора для получения требуемого количества диоксида титана совпадает с объемом реактора, в котором проводились экспериментальные исследования и составляет 0,5 л.

5.6 Выводы по главе 5:

В лаборатории электрохимии под руководством М.Р. Тарасевича и В.А. Богдановской разработан метод синтеза PtCoCr/TiO₂, PtCoCr/MTiO₂ катализаторов на полученном в диссертационной работе диоксиде титана с пониженным в два раза содержанием платины для топливных элементов.

Триметаллические катализаторы, синтезированные на диоксиде титана, 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 (все эти исследования проводились сотрудниками лаборатории электрохимии).

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 $c \in [0.1 - 0.4$ 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 поликонденсации (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 ~ 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] определяется в основном механизмом гидролиза.

7. Показано, что механизм поликонденсации ОН-ОН является преобладающим над механизмом OR-ОН.
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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бетехтин А.Г. Курс минералогии: учебное пособие. М.: КДУ, 2007. 721 с.
2. Самсонов Г.В., Борисова А.Л. Физико-химические свойства окислов: справочник. М.: Metallurgy, 1978. 472с.
3. Свиридов В.В. Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984. 375 с.
4. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 309 с.
5. Пул Ч., Оуэне Ф. Нанотехнологии . М.: Техносфера, 2004. 328 с.
6. Sigimoto T., Zhou X., Maramatsu A. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. Solution Chemistry of Ti(OH) complexes // J. Colloid Interface Sci. 2002. V. 252. № 2. P. 339-346.
7. Sigimoto T., Zhou X. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. Formation process and size control // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 259. № 1. P. 43-52.
8. Голикова Е.В., Рогозова О.М., Щелкунов Д.М., Чернобережский Ю.М. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий TiO₂ и ZrO₂ // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 1. С. 25-29.
9. Pierre A.C. Introduction to Sol-Gel processing. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. 408 p.
10. Ying J.Y., Wang C.-C. Low-Temperature Crystallization of Titania Nanoparticles // 14th International Symposium on Industrial Crystallization. Warwickshire: IChemE, 1999. 230 p.
11. Назаров В.В. Коллоидно-химические принципы золь-гель методов получения материалов на основе гидрозолей ZrO₂, TiO₂ и SiO₂: дис. ... докт. хим. наук. М., 1995. 487 с.
12. Бредли Д. Алкоксиды металлов, в кн.: Синтезы неорганических соединений. М.: Мир, 1967. Т. 2. 229 с.

13. Баланевская Ц.С. Получение особо чистых алкоголятов бора, титана и германия, используемых в технике волоконной оптики // Всес. конф. по материалам особой чистоты для волоконной оптики, 1978. С. 53-60.
14. Шалумов Б.З. Физико-химические основы синтеза и технология металлсилоксановых композиций на основе тетраэтоксисилана: дисс. ... докт. техн. наук. М., 1985. 296 с.
15. Штрамбранд Ю.М. Исследование и разработка процесса получения дисперсного диоксида титана особой чистоты: дисс. ... канд. хим. наук. М., 1982. 101 с.
16. Soloviev A., Monticone S., Tufeu R., Kanaev A. V. Role of the Induction Time in the Sol-Gel TiO₂ Growth // Modelling and Control of Industrial Crystallization Processes, International Workshop, 1999. P. 112-118.
17. Гузаирова А.А. Исследование строения двойного электрического слоя и агрегативной устойчивости гидродисперсий рутила: дисс. ... канд. хим. наук. Челябинск, 1975. 127 с.
18. Molino F., Barthes J.M., Ayrat A., Guizard C., Jullien R., Marignan J. Influence of surfactants on the structure of titanium oxide gels: Experiments and simulations // Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 921-925.
19. Доу Ш.Ю. Синтез и исследования коллоидно-химических свойств гидрозолей диоксида циркония: дисс. ... канд. хим. наук. М., 1991. 196 с.
20. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. М.: Химия, 1988. 464 с.
21. Ливанова Н.М. Коагуляционное структурообразование в концентрированных гидродисперсиях двуокиси титана: дисс. ... канд. хим. наук. М., 1968. 139 с.
22. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов. СПб.: Химия, 1995. 400 с.
23. Духин С.С., Шилов В.Н. Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наук. думка, 1972. 207 с.

24. Bouhaik I.S., Leroy P., Ollivier P., Azaroual M., Mercury L. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO₂ nanoparticles: Application to the modeling of their aggregation kinetics // *J. Colloid Interface Sci.* 2013. V. 406. P. 75-85.
25. Snoswell D.R.E., Duan J.M., Fornasiero D., Ralston J. The selective aggregation and separation of titania from a mixed suspension of silica and titania // *Int. J. Miner. Process.* 2005. V. 78. № 1. P. 1-10.
26. Максимов В.Л. Электрокинетический потенциал и коагуляционное структурообразование в гидродисперсиях двуокиси титана: дисс. ... канд. хим. наук. М., 1968. 138 с.
27. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М.: Наука, 1986. 206 с.
28. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. Л.: Химия, 1973. 152 с.
29. Gregory J. Interaction of unequal double layers at constant charge // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. V. 51. № 1. P. 44-51.
30. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. 208 с.
31. Liu X., Chen G., Su C. Effects of material properties on sedimentation and aggregation of titanium dioxide nanoparticles of anatase and rutile in the aqueous phase // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 363. P. 84-91.
32. Bhattacharjee S., Elimelech M., Borkovec M. DLVO Interaction between colloidal particles: beyond Derjaguin's approximation // *Croatica Chemica Acta.* 1998. V. 71 (4). P.883-903.
33. Loux N.T., Savage N. An Assessment of the Fate of Metal Oxide Nanomaterials in Porous Media // *Water, Air, & Soil Pollution.* 2008. V.194. P. 227-241.
34. Larson I., Drummond C.J., Chan D.Y.C., Grieser F. Direct force measurements between titanium dioxide surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 11885-11890.

35. Hamaker H.C. The London-van der Waals attraction between spherical particles // *Physica*. 1937. V. 4. № 10. P. 1058-1070.
36. Голикова Е.В. Роль граничных слоев воды в устойчивости дисперсных систем: дис. ... докт. хим. наук. СПб, 2004. 436 с.
37. Derjaguin B.V., Churaev N.V. Inclusion of structural forces in the theory of stability of colloids and films // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. V.103. № 2. P.542-553.
38. Чураев Н.И. Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок // *Коллоид. ж.* 1984. Т.46.№ 2. С.303-313.
39. Marcelja S., Radic N. Repulsion of interfaces due to boundary water // *Chem. Phys. Lett.* 1976. V.42. № 1. P. 129-130.
40. Глазман Ю. И., Фукс Г. И. Факторы агрегативной устойчивости коллоидных дисперсий // *Успехи коллоидной химии.* - М.: Наука, 1973. С. 140-158.
41. Ottewil R.H., Watanabe A.W. Studies on the mechanism of coagulation Part 1. The stability of positive silver iodide sol in the presence of anionic surface agents // *Kolloid-Z.* 1960. V. 170. № 1. P. 38-48.
42. Wiese G.R., Healy T.W. Heterocoagulation in mixed $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersions // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. V. 52. № 3. P. 458-467.
43. Sasaki H., Matijevic E., Barouch E. Heterocoagulation VI. Interactions of monodispersed hydrous aluminium oxide sol with polystyrene latex // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 76. № 2. P. 319-329.
44. Matijevic E., Kitazawa Y. Heterocoagulation VII. Interactions of rod-like $\beta\text{-FeOOH}$ with Spherical Latex Particles // *Colloid and Polymer Sci.* 1986. V. 261. P. 527-534.
45. Чернобережский Ю.М., Быкова Н.И., Янклович А.И. Исследование процесса гетерокоагуляции и обращение правила Шульце-Гарди в системе AgI-Pb(OH)_2 // *Коллоид. журн.* 1982. Т. 44. № 5. С. 942-946.
46. Чернобережский Ю.М., Голикова Е.В., Гирфанова Т.Ф. Обращение правила Шульце-Гарди при гетерокоагуляции золь и суспензий //

Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М.: Наука, 1974. С. 256-261.

47. Kawauchi T., Isshiki M., Takeda M., Shibayama M. Dynamic light scattering studies on poly (vinyl chloride) clusters and aggregates in tetrahydrofuran // *Polymer*. 2001. V. 42. № 8. P. 3875-3881.

48. Shenoy S.S., Sadowsky R., Magnum J.L., Hanus L.H., Wagner N.J. Heteroflocculation of binary latex dispersions of similar chemistry but varying size // *Colloid Interface Sci.* 2003. V. 268. № 3. P. 380-393.

49. Вережников В.Н., Сергеева М.Н., Шабанова Н.А., Пояркова Т.Н. Исследование агрегативной устойчивости смесей полистирольного латекса и гидрозоля кремнезема методом фотонной корреляционной спектроскопии // *Изв. Вузов. Химия и хим. Технология*. 2008. Т. 51. № 9. С. 56-58.

50. Lattuada M., Sandkuhler P., Wu H., Sefcik J., Morbidelli M. Aggregation kinetics of polymer colloids in reaction limited regime: experiments and simulations // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 103. № 1. P. 33-56.

51. Силинг М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование. М.: Химия, 1988. 256 с.

52. Бодров В.И. Основы имитационного моделирования технологических процессов. Саратов, 1983. 98 с.

53. Путилов А.В., Петрухин Н.В., Баранов Н.В. Применение имитационного моделирования при анализе сложных химико-технологических систем. М.: Химия, 1990. 47 с.

54. Бессарабов А.М., Жебровская Е.Б., Фенина М.Ю. Исследование процесса гидролитической соконденсации тетраэтоксисилана и тетрабутоксититана // *ЖПХ*. 1987. Т. 60. № 3. С. 671-674.

55. Рябенко Е.А., Шалумов Б.З. Исследование кинетики осаждения полибутоксигидроксититаноксанов // *Особо чистые материалы и адсорбенты на основе природного сырья, сб. науч. тр. ГНИИ ИРЕА.* - М., 1983. С. 56-60.

56. Бессарабов А. М., Бомштейн Е. В., Родина Г.Л. Моделирование процессов осаждения в условиях химической реакции // Теорет. основы хим. технол. 1987. Т. 21. № 2. С. 268-270.
57. Бессарабов А. М., Родина Г. Л. Моделирование процессов химического осаждения // Высокочистые вещества, 1989. Т. 4. С. 132-135.
58. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.
59. Smoluchowski M. Uber brownsche molekularbewegung unter einwirkung ausserer krafte und deren zusammenhang mit der verallgemeinerten diffusionsgleichung // Ann. Phys., 1915. Bd. 48. P. 1103–1112.
60. Smoluchowsky M. Drei vortage uber diffusion, brownische bewegung und koagulation von kolloidteilchen // Phys. Zeits., 1916. Bd. 17. P. 557–585.
61. Muller H. Zur allgemeinen theory der raschen Koagulation // Kolloidchem. Weib., 1928. Bd. 27. P.223-250.
62. Дубовский П.Б. Математическая теория кинетики коагуляции-дробления: дис. ... докт. физ-мат. наук. М., 2000. 253 с.
63. Здоровцев П.А. Имитационное моделирование пространственно неоднородной медленной коагуляции: дис. ... канд. физ-мат. наук. Воронеж, 2013. 94 с.
64. Токарев А.М. Моделирование агрегации капель и наночастиц в жидких дисперсионных средах методом динамики Ланжевена: дис. ... канд. хим. наук. М., 2013. 148 с.
65. Hasmy A., Jullien R. Fluctuating Bond Aggregation: a Model for Chemical Gel Formation // Phys. Rev. Lett., 1995. V. 74. P. 4003-4006.
66. Botet R., Płoszajczak M. Moment scaling at the sol-gel transition // J. of Sol-Gel Sci. and Tech., 1999. V. 15. P. 167-174.
67. Hasmy A., Jullien R. Sol-gel Process Simulation by Cluster-cluster Aggregation // J. of Non-cryst. Solids, 1995. V. 186. P. 342-348.

68. Mastersizer 2000. Комплексная система для гранулометрического анализа [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusnanonet.ru/download/equipment/mastersizer2000.pdf> (дата обращения: 18.06.2015).
69. Finsy R. Particle sizing by quazi-elastic light scattering // Adv. in Coll. and Int. Sci., 1994. V. 52. P. 79-143.
70. Пригожин И.Р. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985. 327 с.
71. Гленсдорф П., Пригожин И.Р. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
72. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтروпийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. М.: Наука, 1988. 367 с.
73. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия, 2001. 408 с.
74. Кольцова Э.М., Гордеев Л.С. Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 253 с.
75. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии: процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983. 368 с.
76. Гроот С. де, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
77. Гиббс Д. Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 1950. 491 с.
78. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 127 с.
79. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973. 279 с.
80. Дерягин Б.В. Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979. 236 с.

81. Антонов А.С. Параллельное программирование с использованием технологии OpenMP: учебное пособие. М.: Изд-во МГУ, 2009. 77 с.
82. Воеводин В.В., Воеводин Вл.В. Параллельные вычисления. СПб.: БХВ-Петербург, 2002. 602 с.
83. Богачев К.Ю. Основы параллельного программирования. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 342 с.
84. Гергель В.П. Теория и практика параллельных вычислений. М.: Интернет-Университет, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 423 с.
85. The OpenMP® API specification for parallel programming [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.openmp.org> (дата обращения: 18.06.2015).
86. The Community of OpenMP Users [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.compunity.org> (дата обращения: 18.06.2015).
87. Информационно-аналитический центр по параллельным вычислениям [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://parallel.ru/> (дата обращения: 18.06.2015).
88. 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 // Отчет по НИР / РХТУ им. Д.И. Менделеева, рук. Э.М. Кольцова. Москва, 2011.
89. Tarasevich M.R., Sadkovski A., Yeager E. Comprehensive treatise of electrochemistry. V 7. / Eds. Conway B.E., Bockris J.O.M., Yeager E. et al. N.-Y. London: Plenum Press. 1983. P. 301-398.
90. Thompset D. In: Handbook of Fuel Cells – Fundamental and Applications. Edited by W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger. Wiley and Sons. 2003. V. 3.C. 37. P. 467.

91. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // *Фундаментальные исследования*, 2012. № 6. С. 647-651.
92. 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.
93. 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.
94. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616389. Программное обеспечение для моделирования процесса получения наночастиц диоксида титана // Кольцова Э.М., Костин А.С., 2011.
95. 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.
96. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

П1.1 Аннотация

Программа **titancalc**.

Первое издание.

Данный документ содержит информацию о программе **titancalc**.

П1.2 Общие сведения.

Обозначение и наименование программы.

Наименование – «Программный модуль расчета процесса получения наночастиц диоксида титана» (далее программа).

Обозначение – **titancalc**.

Программное обеспечение, необходимое для функционирования программы.

Для функционирования программы не требуется специфическое программное обеспечение.

Языки программирования, на которых написана программа.

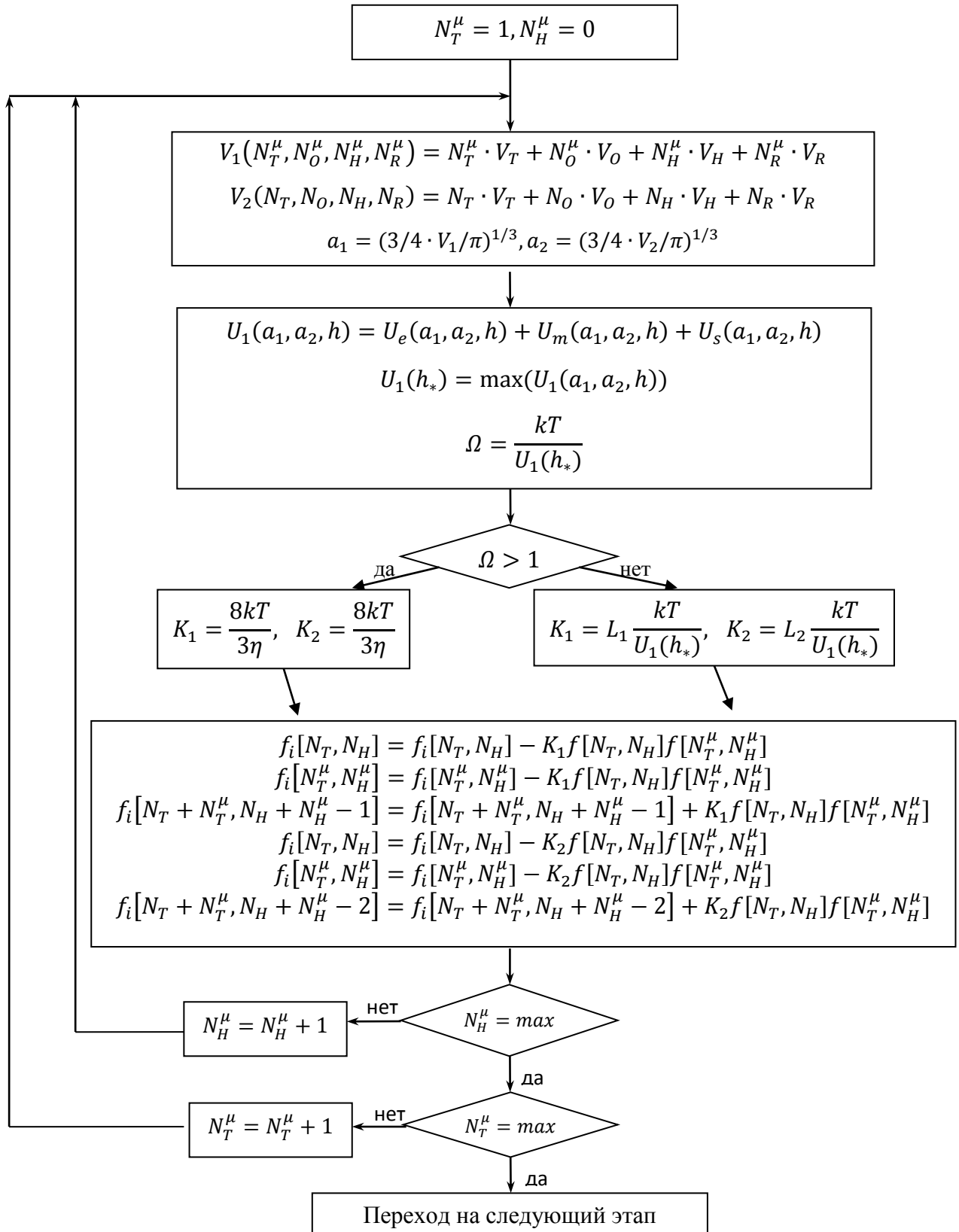
Программа написана на языке программирования C++ в среде разработки Eclipse (ver. 3.7.2) и скомпилирована с помощью компилятора Eclipse (ver. 3.7.2).

П1.3 Функциональное назначение

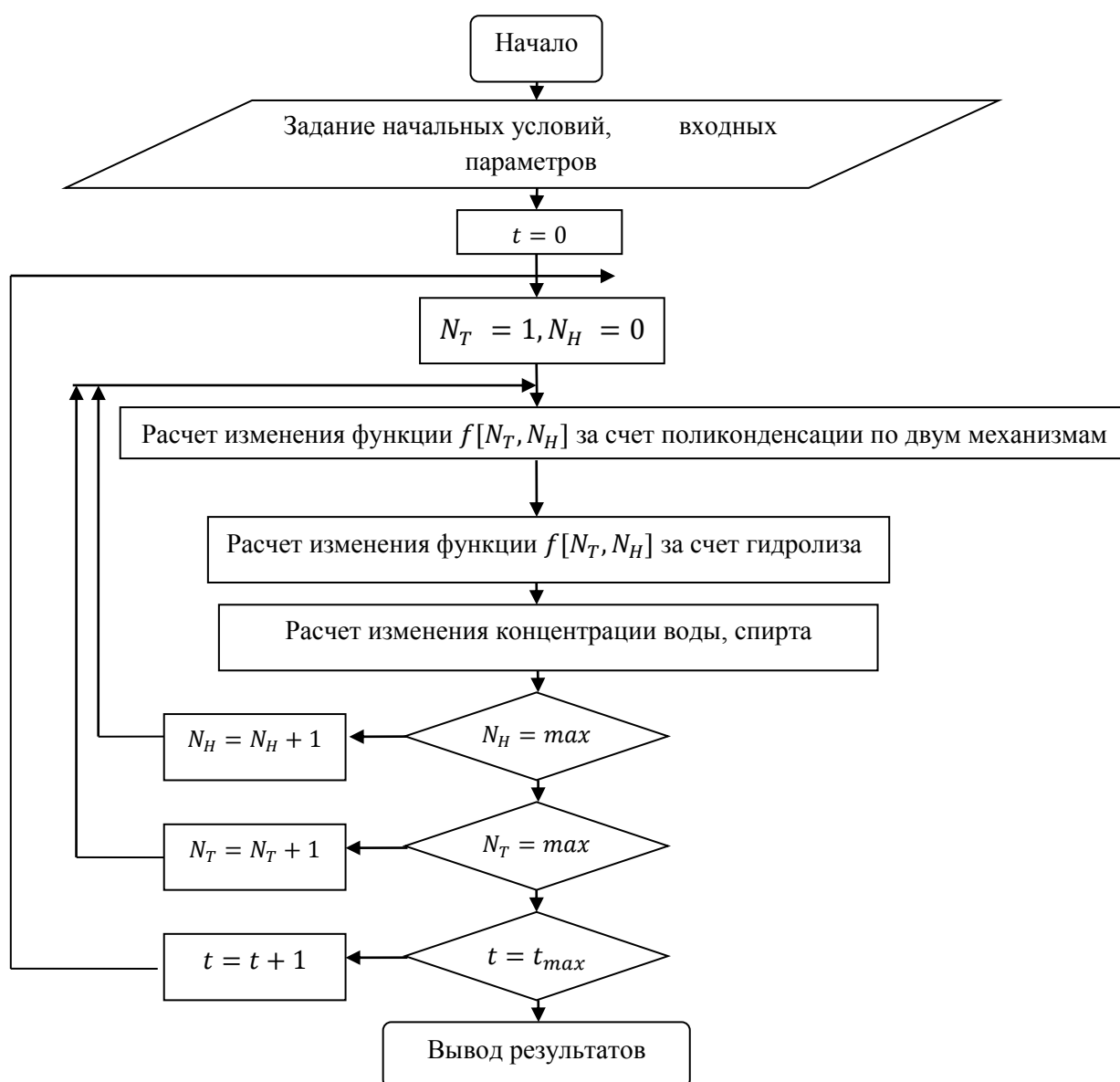
«Программный модуль расчета процесса получения наночастиц диоксида титана» предназначен для исследования зависимости характеристик продукта (размера частиц) от условий проведения синтеза и оптимизации условий процесса для получения частиц с заданными размерами. Разработанная программа предназначена для расчета констант агрегации и других параметров взаимодействия частиц (максимум потенциальной кривой взаимодействия, фактор эффективности столкновений), и с помощью ее проведен расчет для частиц разных размеров с интервалом размера 5 нм при условиях эксперимента, т.е. в воде при температуре 298 К. Для проверки адекватности полученной модели рассмотрены результаты экспериментов, а также использованы данные о составе продуктов синтеза, приведенные в литературе по данному вопросу.

П1.4 Описание логической структуры

1. Блок-схема расчета изменения функции $f[N_T, N_H]$ за счет двух механизмов поликонденсации.



2. Итоговая блок-схема программы расчета по модели.



Используемые методы.

Для решения уравнений математической модели использовались явные разностные схемы, составленные для выражения изменения числа частиц рассматриваемой фазы и для уравнений расчета концентраций воды и спирта. Также для нахождения максимума потенциальной энергии взаимодействия (при неизвестном оптимальном значении расстояния между частицами) был использован метод золотого сечения.

Структура программы с описанием функций, составных частей и связей между ними.

Структурно программа состоит из нескольких составных частей, каждая из которых отвечает за свой этап численного решения уравнений, а также ввода и вывода данных. Описание основных функций программы представлено в табл. П1.1.

Таблица П1.1.

Описание основных функций программы.

Название функции	Описание
Main()	Функция входа в программу.
StepCalc()	Данная функция отвечает за расчет прихода и ухода частиц в систему по всем трем механизмам за один шаг по времени.
ReadConfig()	Данная функция отвечает за чтение конфигурационного файла.
InitiateTitan()	Данная функция отвечает за инициализацию начальных значений переменных, открытие файлов для записи выходных данных и выделение памяти для динамических массивов.
FinalizeTitan()	Данная функция отвечает за закрытие файлов выходных данных и удаление динамических массивов из памяти.
CalculateTitan()	Данная функция отвечает за основную часть расчета процесса получения наночастиц диоксида титана.
Ue()	Данная функция отвечает за расчет энергии электростатического отталкивания между частицами.
Um()	Данная функция отвечает за расчет энергии молекулярного притяжения между частицами.

ZolSech()	Данная функция отвечает за расчет максимального значения потенциальной энергии взаимодействия (для соответствующего значения оптимального расстояния между двумя частицами).
VisMix()	Данная функция отвечает за расчет вязкости смеси.
DenMix()	Данная функция отвечает за расчет плотности смеси.

Связи программы с другими программами

В своей работе программа не использует внешние файлы данных.

П1.5 Используемые технические средства

Для обеспечения корректной работы программы используется 32 битный IBM PC- совместимый компьютер с установленной операционной системой семейства MS Windows.

П1.6 Вызов и загрузка

Способ вызова программы с соответствующего носителя данных.

Программа вызывается с помощью запуска исполняемого файла.

Входные точки в программу.

Входной точкой в программу служит процедура `main()`.

П1.7 Входные и выходные данные

Характер, организация и предварительная подготовка входных данных.

Входные данные вводятся из текстового файла config.txt. В этом файле в каждой строчке записано имя входного параметра и после знака "=" – его значение. Входными параметрами являются:

Ntmax – максимальное количество атомов титана в частице

Timemax – количество шагов рассматриваемого процесса

MolarRatio[0] – MolarRatio[3] – мольное соотношение компонентов:

0 – тетробутоксититан,

1 – вода,

2 – спирт,

3 – кислота

size1 – параметр L_1

size2 – параметр L_2

potencial – φ_δ – потенциал поверхности частицы

concoeff – параметр b

ifrac – максимальный размер частиц для выходного файла, содержащего распределение частиц по размерам, нм

filename – имя, содержащееся в названиях всех выходных файлов.

Характер и организация выходных данных.

Выходные данные выводятся в виде массивов в текстовые файлы. Файлы данных имеют расширение txt. Первый выходной файл <filename>F.txt содержит численные данные о функции распределения по числу атомов титана, соответствующей данному временному промежутку, второй файл – <filename>FL.txt – содержит нормированные значения функции распределения в зависимости от размеров частиц, третий файл <filename>R.txt – содержит данные о проценте количества частиц, которые не содержат группу OR на каждом шаге по времени, четвертый файл <filename>S.txt – содержит данные о среднем размере частиц на каждом шаге

по времени, пятый файл <filename>P.txt – содержит суммарный уход по трем механизмам на каждом шаге по времени, шестой файл <filename>PO.txt – содержит суммарный уход, выраженный в процентах от общего количества частиц, по трем механизмам на каждом шаге по времени.

Формат, описание и способ кодирования выходных данных.

- Функция распределения по числу атомов титана на определенном интервале по времени. Значение функции распределения записывается в файл <filename>F.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.
- Значения функции распределения по радиусам частиц, адаптированные для построения соответствующих диаграмм, выводятся в файл <filename>FL.txt.
- Значение количества частиц, которые не содержат группу OR в процентном отношении к общему количеству частиц записывается в файл <filename>R.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.
- Средний размер частиц, нм, записывается в файл <filename>S.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.
- Суммарный уход по трем механизмам записывается в файл <filename>P.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.
- Суммарный уход по трем механизмам в процентном отношении к общему количеству частиц записывается в файл <filename>PO.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 РУКОВОДСТВО ПРОГРАММИСТА

П2.1 Аннотация

Программа **titancalc**.

Первое издание.

Данный документ содержит информацию о программе **titancalc**.

П2.2 Назначение и условия применения

Назначение и функции .

«Программный модуль расчета процесса получения наночастиц диоксида титана» предназначен для исследования зависимости характеристик продукта (размера частиц) от условий проведения синтеза и оптимизации условий процесса для получения частиц с заданными размерами. Разработанная программа предназначена для расчета констант агрегации и других параметров взаимодействия частиц (максимум потенциальной кривой взаимодействия, фактор эффективности столкновений), и с помощью ее проведен расчет для частиц разных размеров с интервалом размера 5 нм при условиях эксперимента, т.е. в воде при температуре 298 К. Для проверки адекватности полученной модели рассмотрены результаты экспериментов, а также использованы данные о составе продуктов синтеза, приведенные в литературе по данному вопросу.

Условия, необходимые для выполнения программы.

В процессе работы для обеспечения элементарных расчетов программа требует порядка 10Мбайт оперативной памяти, увеличение объема оперативной памяти положительно влияет на скорость проведения расчетов и объем обрабатываемых данных. Программа не требует установки специфического программного обеспечения и периферийного оборудования.

П2.3 Характеристика программы

Среднее время расчета программы на тестовом компьютере (процессор Intel Core i5 750(2.67 GHz), 8ГБ оперативной памяти) составляет порядка 4 часов и зависит от входных условий. Загрузка процессора при работе программы колеблется в пределах от 90 до 100%.

П2.4 Обращение к программе

Обращение к программе происходит с помощью запуска исполняемого файла.

П2.5 Входные и выходные данные

Характер, организация и предварительная подготовка входных данных.

Входные данные вводятся из текстового файла config.txt. В этом файле в каждой строчке записано имя входного параметра и после знака "=" – его значение. Входными параметрами являются:

Ntmax – максимальное количество атомов титана в частице

Timemax – количество шагов рассматриваемого процесса

MolarRatio[0] – MolarRatio[3] – мольное соотношение компонентов:

0 – тетробутоксититан,

1 – вода,

2 – спирт,

3 – кислота

size1 – параметр L_1

size2 – параметр L_2

potencial – φ_δ – потенциал поверхности частицы

concoeff – параметр b

ifrac – максимальный размер частиц для выходного файла, содержащего распределение частиц по размерам, нм

filename – имя, содержащееся в названиях всех выходных файлов.

Характер и организация выходных данных.

Выходные данные выводятся в виде массивов в текстовые файлы. Файлы данных имеют расширение txt. Первый выходной файл <filename>F.txt содержит численные данные о функции распределения по числу атомов титана, соответствующей данному временному промежутку, второй файл – <filename>FL.txt – содержит нормированные значения функции распределения в зависимости от размеров частиц, третий файл <filename>R.txt – содержит данные о проценте количества частиц, которые не содержат группу OR на каждом шаге по времени, четвертый файл <filename>S.txt – содержит данные о среднем размере частиц на каждом шаге

по времени, пятый файл <filename>P.txt – содержит суммарный уход по трем механизмам на каждом шаге по времени, шестой файл <filename>PO.txt – содержит суммарный уход, выраженный в процентах от общего количества частиц, по трем механизмам на каждом шаге по времени.

Формат, описание и способ кодирования выходных данных.

- Функция распределения по числу атомов титана на определенном интервале по времени. Значение функции распределения записывается в файл <filename>F.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.
- Значения функции распределения по радиусам частиц, адаптированные для построения соответствующих диаграмм, выводятся в файл <filename>FL.txt.
- Значение количества частиц, которые не содержат группу OR в процентном отношении к общему количеству частиц записывается в файл <filename>R.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.
- Средний размер частиц, нм, записывается в файл <filename>S.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.
- Суммарный уход по трем механизмам записывается в файл <filename>P.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.

Суммарный уход по трем механизмам в процентном отношении к общему количеству частиц записывается в файл <filename>PO.txt с указанием момента времени, которому соответствует данное значение.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 ЛИСТИНГ ПРОГРАММЫ

```

#include <iostream>
#include <math.h>
#include <ctime>
#include <string>
#include <fstream>
#include <stdlib.h>
#include <conio.h>
#include <omp.h>

using namespace std;

const double electron = 1.6e-19;
const double A = 3.5e-20;
const double NumbBol = 1.38e-23;
const double NumbA = 6.02e+23 ;
const double pi = 3.1415926535;
const double e = 80;
const double R = 8.314;
const int z = 2;
const double T = 293;
const double e0 = 0.0000000000008854 ;
const int NumbFar = 96540 ;
const double Con = 0.15;//0.15
const double size =3.375;
double size1=14e11; //7e11 default
double size2=56e11; //7e11 default
const double sizeU=1;
const double sizeK=1.4;
const double sizeK3=1;
double sizegidr=1.0;
const float sizeF=1;
float potencial = 0.09;
double deltaTime = 0.01;
double deltaTime1 = 0.01;
const double G = 0.618034;
const double a = 1e-10;
const double b = 5e-9;
const double epsilon = 1e-15;
const double K=3e6;
const double l=1e-9;
const double stepgidrmax=1e9;
double Nchar=100;
double tchar=1;
double Cchar=1000;
double Mchar=1e-26;
const double Vt = 9.6e-30 ;
const double Vo = 1.6e-30 ;
const double Vh = 0.13e-30 ;
const double Vr = 8.77e-30 ;
double K1char, K3char, Fchar;

int Nt,No,Nh,Nr,Ntm,Nom,Nhm,Nhm1,Nrm,Ntmax,Ntmax1,Nomax,Nhmax,Nrmax,
i, Timemax, Timemax0, curtime, Nttimecoeff, Nhtimecoeff, ifrac;
double option1,option2;

```

```

double V1, V2, a1, a2, UeRes, UmRes, UmaxRes, U, U0, K1, Umax, chisl,
znam, Uebuf, Uebuf1, Uebuf2, K3buf, Kbuf, Ckisl, sumtime, timecoeff;
double sl1, sl2, sl3, Alprihod, Aluhod, P1, P2, P3;
bool flag, flag1, flag2;
double kapa;
double concoeff;
double V0, A2prihod, K2, K3, A2uhod, A3prihod, A3uhod;
double fwitthr, fwitouthr, averagesize, fsum, summh, summr, stepgidr;
double **F0;
double **Fi;
double *F1;
double *Fli;
double **sizearr;
double *sizearr1;
double *FL;
double *IR;
char* Str;
double MolarRatio[4];
double MolarMass[4];
double Den[4];
double Vis[4];
double MolarMassPr[7];
double Cvoda, Cvodai, Cvodacoeff;
string fname;

ofstream FOut;
ofstream Pout;
ofstream POut;
ofstream Rout;
ofstream Sout;
ofstream LastFout;

double Ue1(double a1, double a2, double h){
    chisl = exp(z*electron*potencial/(2*NumbBol*T))-1;
    znam = exp(z*electron*potencial/(2*NumbBol*T))+1;
    return 64*pi*e*e0*a1*a2/(a1+a2)*NumbBol*NumbBol*T*T/(electron*
electron*z*z)*exp(-kapa*h)*chisl*chisl/(znam*znam);
}

double Ue2(double a1, double a2, double h){
    return 2*pi*e*e0*potencial*potencial*2*a1*a2/(a1+a2)*log(1+exp(-
kapa*h))*log(exp(1.0));
}

double Um(double a1, double a2, double h){
    sl1 = 2*a1*a2/(h*h+2*a1*h+2*a2*h) ;
    sl2 = 2*a1*a2/(h*h+2*a1*h+2*a2*h+2*a1*a2) ;
    sl3 = log((h*h+2*a1*h+2*a2*h)/(h*h+2*a1*h+2*a2*h+2*a1*a2)) ;
    return -A/6*(sl1+sl2+sl3);
}

double Us(double a1, double a2, double h){
    return pi*2*a1*a2/(a1+a2)*K*1*1*exp(-h/l);
}

double Ue(double a1, double a2, double h){
    double Usum1;
    if (potencial>0.025) {Usum1=Ue1(a1,a2,h)+Us(a1,a2,h);}
}

```

```

else {Usum1=Ue2(a1,a2,h)+Us(a1,a2,h);}
return Usum1;
}

double DenMix (){
int qq;
double MolRatio[4], MassRatio[4], q=0, MolarMasMix=0;
for (qq=0;qq<4;qq++)
    q += MolarRatio[qq];
for (qq=0;qq<4;qq++)
    MolRatio[qq] = MolarRatio[qq]/q;
for (qq=0;qq<4;qq++)
    MolarMasMix = MolarMasMix + MolRatio[qq]*MolarMass[qq];
for (qq=0;qq<4;qq++)
    MassRatio[qq] = MolRatio[qq]*MolarMass[qq]/MolarMasMix;
q = 0;
for (qq=0;qq<4;qq++)
    q = q + MassRatio[qq]/Den[qq];
return 1/q ;
}

```

```

double VisMix (){
double q=0, MolRatio[4];
int qq;
for (qq=0;qq<4;qq++)
    q += MolarRatio[qq];
for (qq=0;qq<4;qq++)
MolRatio[qq] = MolarRatio[qq]/q;
q = 0;
for (qq=0;qq<4;qq++)
    q += MolRatio[qq]*log(Vis[qq]);
return exp(q) ;
}

```

```

float ZolSech (float a1, float a2){
float Rr, X1, X2, U1, U2, Hgold;
float l,r;
l=a;
r=b;
Rr = (b-a)*G ;
X1 = a + Rr ;
U1 = Ue(a1, a2, X1) + Um(a1, a2, X1) ;
X2 = b - Rr ;
U2 = Ue(a1, a2, X2) + Um(a1, a2, X2) ;

while ((r-l)>0.00000000001) {
if (U1>U2) {
    r = X2;
    X2 = X1 ;
    U2 = U1 ;
    X1=l+G*(r-l);
    U1 = Ue(a1, a2, X1) + Um (a1, a2, X1) ;
}
}

```

```

else {
    l=X1;
    X1=X2;
    U1=U2;
    X2=r-G*(r-1);
    U2 = Ue(a1, a2, X2) + Um (a1, a2, X2) ;
}
}
return U1;
}

void StepCalcPhase1 ()
{
    float tmp;
    float Rr, X1, X2, U1, U2, Hgold;
    double um1,um2,um3,um4;
    #pragma omp parallel for schedule(dynamic)
private (Nt, No, Nh, Nr, Nhm, Nom, Nrm, tmp, Ntm, a1, a2, UmaxRes, K1, K2, K3, Rr, X1,
X2, U1, U2, Hgold, um1, um2, um3, um4, s11, s12, s13)
    for (Nt = 1; Nt < Ntmax+1; Nt++)
    {
        No = 3*Nt + 1 ;
        // #pragma omp for private (Nh, Nr, Nhm, Nom, Nrm, tmp, Ntm, a1, a2,
UmaxRes, K1, K2, K3)
        for (Nh = 1; Nh < ( 2*Nt + 3 ) ; Nh++)
        {
            Nr = 2*Nt + 2 - Nh ;
            //начало гидролиза
            if (F0[Nt][Nh-1]>0)
            {
                K3 = K3buf * F0[Nt][Nh-1] * Cvoda;
                #pragma omp critical
                {
                    // #pragma omp atomic
                    Fi[Nt][Nh] += K3/Nchar;
                    // #pragma omp atomic
                    Fi[Nt][Nh-1] -= K3/Nchar;
                }
                P3+=K3;
            }
            //конец гидролиза
            if (F0[Nt][Nh]>0)
                // #pragma omp parallel for
private (Nhm, Nom, Nrm, tmp, Ntm, a1, a2, UmaxRes, K1, K2)
                for (Ntm = 1; Ntm < Ntmax-Nt+1; Ntm++)
                {
                    Nom = 3*Ntm + 1 ;
                    // #pragma omp parallel for
private (Nhm, Nrm, tmp, a1, a2, UmaxRes, K1, K2) schedule (dynamic)
                    for (Nhm = 0; Nhm < ( 2*Ntm + 3 ) ; Nhm++)

                    {
                        Nrm = 2*Ntm + 2 - Nhm ;
                        tmp = F0[Ntm][Nhm] * F0[Nt][Nh];
                        if (tmp>0)
                        {
                            a1 = sizearr[Ntm][Nhm];
                            a2 = sizearr[Nt][Nh];

```

```

Rr = (b-a)*G ;
X1 = a + Rr ;
U1 = A/12*((a1+a2)/2/X1-
2*log((a1+a2)/2/X1)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
kapa*X1))+Uebuf2*exp(-X1/1)) ;
X2 = b - Rr ;
U2 = A/12*((a1+a2)/2/X2-
2*log((a1+a2)/2/X2)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
kapa*X2))+Uebuf2*exp(-X2/1)) ;
while (Rr>0.00000000001) {
Rr *= G ;
if (U1<U2) {
Hgold = X2 + Rr ;
X2 = X1 ;
U2 = U1 ;
U1 = A/12*((a1+a2)/2/Hgold-
2*log((a1+a2)/2/Hgold)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
kapa*Hgold))+Uebuf2*exp(-X1/1)) ;
X1 = Hgold ;
}
else {
Hgold = X1 - Rr;
X1 = X2 ;
U1 = U2 ;
U2 = A/12*((a1+a2)/2/Hgold-
2*log((a1+a2)/2/Hgold)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
kapa*Hgold))+Uebuf2*exp(-X1/1)) ;
X2 = Hgold ;
}
}
UmaxRes = U1;
if (UmaxRes>U0)
{
K1 = Kbuf*U0/UmaxRes;
option1+=1;
}
else
{
K1 = Kbuf;
option2+=1;
}
K1*=deltaTime*tmp;
K2 = K1*size2;
K1 = K1*size1;
#pragma omp critical
{
//начало агрегации OH+OR
if (Nhm<2*Ntm+2)
{
Fi[Nt][Nh]-=K1;
Fi[Ntm][Nhm]-=K1;
Fi[Nt+Ntm][Nh+Nhm-
1]+=K1/Nchar;
Fi[Nt+Ntm][Nh+Nhm]+=K1*(Nchar-1)/Nchar;
//#pragma omp atomic
P1+=K1;

```

```

    }
    //конец агрегации OH+OR
    //начало агрегации OH+OH
    if (Nhm>0)
    {
        Fi[Nt][Nh]-=K2;
        Fi[Ntm][Nhm]-=K2;
        Fi[Nt+Ntm][Nh+Nhm-1]+=K2*2/Nchar;
        Fi[Nt+Ntm][Nh+Nhm]+=K2*(Nchar-2)/Nchar;
        P2+=K2;
    }
}
//конец агрегации OH+OH
}
}
}
}
}
}
}
}
}
}

void StepCalcPhase2 ()
{
    float tmp;
    float Rr, X1, X2, U1, U2, Hgold;
    double um1,um2,um3,um4;
    #pragma omp parallel for schedule(dynamic)
    private(Nt,No,Nh,Nr,Nhm,Nom,Nrm,tmp,Ntm,a1,a2,UmaxRes,K1,K2,K3,Rr, X1,
    X2, U1, U2, Hgold,um1,um2,um3,um4,s11,s12,s13)
    for (Nt = 1;Nt<Ntmax1+1;Nt++)
    {
        if (F1[Nt]>0)
        for (Ntm = 1;Ntm < Ntmax1-Nt+1;Ntm++)
        {
            tmp = F1[Ntm] * F1[Nt];
            if (tmp>0)
            {
                a1 = sizearr1[Ntm];
                a2 = sizearr1[Nt];
                Rr = (b-a)*G ;
                X1 = a + Rr ;
                U1 = A/12*((a1+a2)/2/X1-
                2*log((a1+a2)/2/X1)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
                kapax1))+Uebuf2*exp(-X1/l));
                X2 = b - Rr ;
                U2 = A/12*((a1+a2)/2/X2-
                2*log((a1+a2)/2/X2)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
                kapax2))+Uebuf2*exp(-X2/l)) ;
                while (Rr>0.00000000001) {
                    Rr *= G ;
                    if (U1<U2) {
                        Hgold = X2 + Rr ;
                        X2 = X1 ;
                        U2 = U1 ;
                        U1 = A/12*((a1+a2)/2/Hgold-
                        2*log((a1+a2)/2/Hgold)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
                        kapaxHgold))+Uebuf2*exp(-X1/l)) ;
                        X1 = Hgold ;
                    }
                    else {

```



```

                Hgold = X1 - Rr;
                X1 = X2 ;
                U1 = U2 ;
                U2 = A/12*((a1+a2)/2/Hgold-
2*log((a1+a2)/2/Hgold)) - (a1+a2)*(Uebuf1*log(1+exp(-
kapa*Hgold))+Uebuf2*exp(-X1/l)) ;
                X2 = Hgold ;
            }
        }
        UmaxRes = U1;
        if (UmaxRes>U0)
        {
            K1 = Kbuf*U0/UmaxRes;
            option1+=1;
        }
        else
        {
            K1 = Kbuf;
            option2+=1;
        }
        K1*=deltaTime1*tmp;
        K2 = K1*size2;
        #pragma omp critical
        {
            //начало агрегации OH+OH
            Fli[Nt]-=K2;
            Fli[Ntm]-=K2;
            Fli[Nt+Ntm]+=K2;
            P2+=K2;
        }
        //конец агрегации OH+OH
    }
}

}

}

void ReadConfig () {
    FILE* fileconf;
    string str,namestr,valuestr;
    char str1[80];
    int index;
    if ((fileconf = fopen("config.txt", "r"))==NULL) {
        std::cout << "Cannot open file.\n";
        exit(1);
    }
    while (!feof(fileconf)) {
        fgets(str1,80,fileconf);
        str=str1;
        index=str.find("=");
        valuestr = str.substr(index+1,str.length()-index-2);
        namestr = str.substr(0,index);

        if (namestr=="Ntmax") {
            Ntmax=atoi(valuestr.c_str());
            Nomax = 3* Ntmax +1 ;
            Nhmax = 2* Ntmax +2 ;
            Nrmax = 2* Ntmax +2 ;
        }
    }
}

```

```

    if (namestr=="Ntmax1")
        Ntmax1=atoi(valustr.c_str());
    if (namestr=="Timemax")
        Timemax=atoi(valustr.c_str());
    if (namestr=="Timemax0")
        Timemax0=atoi(valustr.c_str());
    if (namestr=="MolarRatio[0]")
        MolarRatio[0]=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="MolarRatio[1]")
        MolarRatio[1]=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="MolarRatio[2]")
        MolarRatio[2]=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="MolarRatio[3]")
        MolarRatio[3]=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="filename")
        fname=valustr;
    if (namestr=="size1")
        size1=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="size2")
        size2=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="sizegidr")
        sizegidr=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="potencial")
        potencial=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="deltatime")
        deltaTime=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="deltatime1")
        deltaTime1=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="concoeff")
        concoeff=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="ifrac")
        ifrac=atoi(valustr.c_str());
    if (namestr=="Nchar")
        Nchar=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="tchar")
        tchar=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="Cchar")
        Cchar=atof(valustr.c_str());
    if (namestr=="Mchar")
        Mchar=atof(valustr.c_str());
}
fclose(fileconf);
}

void InitiateTitan () {
ifrac = 20;
Ntmax = 20;
Ntmax1 = 10000;
Nomax = 3* Ntmax +1 ;
Nhmax = 2* Ntmax +2 ;
Nrmax = 2* Ntmax +2 ;
Timemax = 20;
Timemax0 = 10;
MolarRatio[0] = 1;
MolarRatio[1] = 25;
MolarRatio[2] = 4;
MolarRatio[3] = 0.5;
ReadConfig();
}

```

```

K3char=1.0/tchar/Cchar;
Fchar=Cchar/Mchar/Nchar/Nchar/Nchar/Nchar/Nchar;
K1char=1/tchar/Fchar/Nchar/Nchar/Nchar/Nchar;
MolarMass[0] = 340.0/1000;
MolarMass[1] = 18.0/1000;
MolarMass[2] = 60.0/1000;
MolarMass[3] = 63.0/1000;
Den[0] = 810;
Den[1] = 998;
Den[2] = 785;
Den[3] = 1513;
Vis[0] = 0.067;
Vis[1] = 0.001;
Vis[2] = 0.00239;
Vis[3] = 0.001664;
MolarMassPr [1] = 48.0/1000/NumbA ;
MolarMassPr [2] = 16.0/1000/NumbA ;
MolarMassPr [3] = 1.0/1000/NumbA ;
MolarMassPr [4] = 57.0/1000/NumbA ;
MolarMassPr [5] = 18.0/1000/NumbA ;
MolarMassPr [6] = 74.0/1000/NumbA ;
chisl = exp(z*electron*potencial/(2*NumbBol*T))-1;
znam = exp(z*electron*potencial/(2*NumbBol*T))+1;
char cmdBuff[200];
sprintf(cmdBuff,"copy config.txt %sconf.txt",fname.c_str());
system(cmdBuff);
FLout.open((fname+"FL.txt").c_str());
Pout.open((fname+"P.txt").c_str());
POout.open((fname+"PO.txt").c_str());
Rout.open((fname+"R.txt").c_str());
Sout.open((fname+"S.txt").c_str());
LastFout.open((fname+"F.txt").c_str());

FL = new double[ifrac+1];
IR = new double[ifrac+1];
F0 = new double*[Ntmax+1];
    for (int i = 0; i < Ntmax+1; i++)
        F0[i] = new double[2*Ntmax+3];

Fi = new double*[Ntmax+1];
    for (int i = 0; i < Ntmax+1; i++)
        Fi[i] = new double[2*Ntmax+3];
F1 = new double[Ntmax+1];
Fli = new double[Ntmax+1];

sizearr = new double*[Ntmax+1];
    for (int i = 0; i < Ntmax+1; i++)
        sizearr[i] = new double[2*Ntmax+3];
sizearr1 = new double[Ntmax+1];

V0 = MolarRatio[1]*MolarMass[1]/Den[1] +
MolarRatio[2]*MolarMass[2]/Den[2]+MolarRatio[3]*MolarMass[3]/Den[3]+Mo
larRatio[0]*MolarMass[0]/Den[0];
Cvoda=MolarRatio[1]*MolarMass[1]/V0/Cchar;
Cvodacoeff=MolarMass[1]*Fchar/Cchar/NumbA;
Ckisl = MolarRatio[3]/V0/1000;
////////////////////////////////////
#pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(Nt,Nh)

```

```

for (Nt = 1; Nt < Ntmax+1; Nt++)
{
    for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt + 3 );Nh++)
    {
        F0[Nt][Nh] = 0 ;
        Fi[Nt][Nh] = 0 ;
    }
}
////////////////////////////////////
F0[1][0] = NumbA/V0/Fchar ;
cout << 1.0/V0 << "\n";

for (int i = 1; i< ifrac+1; i++)
    IR[i]=i*1e-9;
IR[ifrac]=1;
cout << "chisl*chisl/znam/znam=" << chisl*chisl/znam/znam << "\n";
kapa = NumbFar*z*z*sqrt(2*concoeff*Ckisl/(e*e0*R*T)) ;
cout << "kapa=" << kapa << "\n";
U0 = NumbBol*T;
cout << "U0 = " << U0 << "\n";
cout << "DenMix = " << DenMix() << "\n";
Kbuf = 4.0/3.0/VisMix()*U0/K1char/Nchar/Nchar/Nchar/Nchar;
deltaTime=deltaTime/tchar;
deltaTime1=deltaTime1/tchar;
K3buf = 150000.0 * exp ( -36960.0/(R*T) ) * deltaTime *
sizegidr/K3char;

cout << "Vyazkost' = " << VisMix() << "\n";
cout << "Kbuf = " << Kbuf << "\n";
cout << "U=" << ZolSech(5e-9,5e-9) << "\n";
cout << "Ue=" << Ue(5e-9,5e-9,5.87e-9) << "\n";
cout << "Cvoda=" << Cvoda << "\n";
}

void FinalizeTitan () {
    FOut.close();
    Pout.close();
    POut.close();
    Rout.close();
    Sout.close();
    LastFout.close();
    for (int i = 0; i < Ntmax+1; i++)
        delete [] F0[i];
    delete F0;
    for (int i = 0; i < Ntmax+1; i++)
        delete [] Fi[i];
    delete Fi;
    for (int i = 0; i < Ntmax+1; i++)
        delete [] sizearr[i];
    delete sizearr;
    delete F1;
    delete F1i;
    delete sizearr1;
}

void CalculateTitan()
{
    InitiateTitan();
}

```

```

std::cout << "Calculating...\n";
time_t time0;
time0 = time(NULL);

FLout << "timemax=" << Timemax << " ifrac=" << ifrac << "\n";
////////////////////////////////////
#pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(V1,No,Nr,Nt,Nh)
for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
{
    No = 3*Nt +1 ;
    for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt+3 ); Nh++)
    {
        Nr = 2*Nt +2 - Nh ;
        V1 = Nt*Vt+ No*Vo+Nh*Vh+Nr*Vr;
        V1=V1*size*Nchar;
        sizearr[Nt][Nh] = exp((1.0/3)*log(3.0/4*V1/pi*1e24))*1e-8;
    }
}
////////////////////////////////////
#pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(V1,No,Nr,Nt,Nh)
for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
{
    No = 3*Nt +1 ;
    Nh = 2*Nt+2;
    Nr = 0 ;

    V1 = Nt*Vt+ No*Vo+Nh*Vh+Nr*Vr;
    V1=V1*size*Nchar;
    sizearr1[Nt] = exp((1.0/3)*log(3.0/4*V1/pi*1e24))*1e-8;
}
////////////////////////////////////
sumtime = 0;
curtime = 0;

option1=0;
option2=0;
stepgidr=0;
while ((stepgidr < stepgidrmax)&& (sumtime<Timemax0))
{
    curtime++;

    for (i=1; i<ifrac+1; i++) FL[i]=0;
    averagesize=0;
    fsum=0;
    P1=0;
    P2=0;
    P3=0;
    timecoeff = 1;
    //////////////////////////////////////
    #pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(Nt,Nh)
    for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
        for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt+3 ); Nh++)
            Fi[Nt][Nh]=F0[Nt][Nh];
    Cvodai=Cvoda;
    StepCalcPhase1 ();
    //////////////////////////////////////
}

```

```

#pragma omp parallel for schedule(dynamic)
private(Nt,Nh,Nttimecoeff,Nhtimecoeff)
  for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
    for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt+3 ); Nh++)
      if (Fi[Nt][Nh]<-epsilon)
        if (F0[Nt][Nh]/(F0[Nt][Nh]-Fi[Nt][Nh])<timecoeff)
          timecoeff=F0[Nt][Nh]/(F0[Nt][Nh]-
Fi[Nt][Nh]);

#pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(Nt,Nh)
  for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
    for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt+3 ); Nh++)
      {
        F0[Nt][Nh]=F0[Nt][Nh] - (F0[Nt][Nh]-
Fi[Nt][Nh])*timecoeff;
        if (F0[Nt][Nh]<epsilon) F0[Nt][Nh]=0;
      }
////////////////////////////////////
  sumtime+=timecoeff*deltaTime;
  Cvoda=Cvoda - (Cvoda - Cvodai)*timecoeff;

  for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
  {
    No = 3*Nt +1 ;
    for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt+3 ); Nh++)
    {
      Nr = 2*Nt +2 - Nh ;
      if (F0[Nt][Nh]>1e-10)
        averagesize+=(sizearr[Nt][Nh]*1e9)*F0[Nt][Nh];
        fsum+=F0[Nt][Nh];

      flag2=1;
      for (i = 1; i<ifrac+1; i++)
      {
        if ((flag2) && (a1<IR[i]))
        {
          FL[i]=FL[i]+F0[Nt][Nh];
          flag2=0;
        }
      }
    }
  }

  cout << "step=" << curtime << "\n";
  cout << "t=" << sumtime << "\n";
  cout << "timecoeff=" << timecoeff << "\n";
  cout << "Nttimecoeff =" << Nttimecoeff << "\n";
  cout << "Nhtimecoeff =" << Nhtimecoeff << "\n";
  cout << "Sredniy razmer = " << averagesize/fsum << "\n";
  Sout << sumtime << "\t" << averagesize/fsum << endl;
  FLout << "t=" << sumtime << endl;

  for (int i = 1; i<ifrac+1; i++)
    FLout << FL[i] << "\n" ;

  Pout << sumtime << "\t" << P1 << "\t" << P2 << "\t" << P3 <<
endl;

```

```

fwithr=0;
fwithoutr=0;
summh=0;
summr=0;
////////////////////////////////////
for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
{
    for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt+2 ); Nh++)
    {

        fwithr+=F0 [Nt] [Nh];
        summr+=(2*Nt+2-Nh)*F0 [Nt] [Nh];
        summh+=Nh*F0 [Nt] [Nh];

    }

    fwithoutr+=F0 [Nt] [2*Nt+2];
    summh+=Nh*F0 [Nt] [2*Nt+2];

}
////////////////////////////////////
cout << "Summarnoe chislo chastic = " << fwithr+fwithoutr <<
"\n";
cout << "Procent chastic bez R = " <<
fwithoutr/(fwithr+fwithoutr)*100 << "\n";
cout << "Stepen gidroliza (summh/summr) = " << summh/summr <<
"\n";
stepgidr = summh/summr;
Rout << sumtime << "\t" << fwithoutr/(fwithr+fwithoutr)*100 <<
endl;
}
for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
{
    F1 [Nt]=0;
    for (Nh = 0; Nh < ( 2*Nt+3 ); Nh++)
        F1 [Nt]+=F0 [Nt] [Nh];

}

while (sumtime < Timemax)
{
    curtime++;

    for (i=1; i<ifrac+1; i++) FL[i]=0;
    averagesize=0;
    fsum=0;
    P1=0;
    P2=0;
    P3=0;
    //////////////////////////////////////
#pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(Nt,Nh)
    for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
        Fli [Nt]=F1 [Nt];

    Cvodai=Cvoda;
    StepCalcPhase2 ();
    timecoeff = 1;
#pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(Nt)
    for (Nt = 1; Nt<Ntmax+1; Nt++)
        if (Fli [Nt]<-epsilon)
            if (F1 [Nt]/(F1 [Nt]-Fli [Nt])<timecoeff)

```

```

                                timecoeff=F1[Nt]/(F1[Nt]-F1i[Nt]);
#pragma omp parallel for schedule(dynamic) private(Nt)
    for (Nt = 1; Nt<Ntmaxl+1; Nt++)
        {
            F1[Nt]=F1[Nt] - (F1[Nt]-F1i[Nt])*timecoeff;
            if (F1[Nt]<epsilon) F1[Nt]=0;
        }
    sumtime+=deltaTime1*timecoeff;

    for (Nt = 1; Nt<Ntmaxl+1; Nt++)
    {

        if (F1[Nt]>1e-10)
            averagesize+=(sizearr1[Nt]*1e9)*F1[Nt];
            fsum+=F1[Nt];

        flag2=1;
        for (i = 1; i<ifrac+1; i++)
            {
                if ((flag2) && (sizearr1[Nt]<IR[i]))
                    {
                        FL[i]=FL[i]+F1[Nt];
                        flag2=0;
                    }
            }

        cout << "step=" << curtime << "\n";
        cout << "t=" << sumtime << "\n";
        cout << "Sredniy razmer = " << averagesize/fsum << "\n";
        Sout << sumtime << "\t" << averagesize/fsum << endl;
        FLout << "t=" << sumtime << endl;

        for (int i = 1; i<ifrac+1; i++)
            FLout << FL[i] << "\n" ;
        Pout << sumtime << "\t" << P1 << "\t" << P2 << "\t" << P3 << endl;
    }

    for (Nt=1; Nt<Ntmaxl+1; Nt++)
    {
        LastFout << F1[Nt] << "\n";
    }

    cout << "Option1 = " << option1 << "\n";
    cout << "Option2 = " << option2 << "\n";

    FinalizeTitan ();
    cout << "time=" << time(NULL)-time0 << "\n";
}

int main ()
{
    float start=omp_get_wtime();
    CalculateTitan();

    float end=omp_get_wtime();
    cout<<end-start<<endl;
    getch();
}

```


**ПРИЛОЖЕНИЕ 4 СВИДЕТЕЛЬСТВО О ГОСУДАРСТВЕННОЙ
РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2011616389

**Программное обеспечение для моделирования
процесса получения наночастиц диоксида титана**

Правообладатель(ли): *Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Автор(ы): *Кольцова Элеонора Моисеевна,
Костин Андрей Сергеевич (RU)*

Заявка № **2011614544**

Дата поступления **21 июня 2011 г.**

Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ
17 августа 2011 г.

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной
собственности, патентам и товарным знакам*



Б.П. Симонов