

УДК 004.942

Воронин М.Э., Гаврилова Н.Н., Кольцова Э.М.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ РАСКЛИНИВАЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ $CeO_2 - ZrO_2$ **Воронин Михаил Эдуардович**, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления, email: voronimikhail182@yandex.ru;**Гаврилова Наталья Николаевна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Оксиды церия и циркония в настоящее время являются наиболее интересными компонентами для многофункциональных катализаторов. В данной работе исследована агрегативная устойчивость системы $ZrO_2 - CeO_2$. На основе принципа минимума производства энтропии подобраны значения параметра интенсивности и длины корреляции в уравнении структурной составляющей расклинивающего давления взаимодействия частиц. Определены диапазоны рН в которых данная система агрегативно устойчива, а также диапазоны рН в которых наблюдается явление обратимой и необратимой коагуляции. Для решения данных задач было разработано соответствующее программное обеспечение.

Ключевые слова: оксид церия, оксид циркония, агрегативная устойчивость, производство энтропии.

SOFTWARE DEVELOPMENT FOR DETERMINATION THE STRUCTURAL COMPONENT OF DISJOINING PRESSURE IN $CeO_2 - ZrO_2$ SYSTEM

Voronin M.E., Gavrilova N.N., Koltsova E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Today cerium and zirconium dioxides are one of the most interesting components for multifunctional catalysts. This work contains data of research of aggregative stability in system $CeO_2 - ZrO_2$. Intensity parameter and correlation length in the structural component of disjoining pressure were selected based on the principle of minimum entropy production. The ranges of pH conforming to aggregative stable system, reversible coagulation system and irreversible coagulation system were determined. Some specific software was developed for all that goals.

Keywords: cerium oxide, zirconium oxide, aggregative stability, entropy production.

Из экспериментальных исследований по изучению данной системы следует, что для оценки каждого фактора, определяющего стабильность системы необходимо использовать обобщенную теорию ДЛФО. Количественным параметром, оценивающим стабильность, является энергия парного взаимодействия частиц как функция расстояния между ними, которая складывается из энергий притяжения и отталкивания. Обобщенная теория ДЛФО помимо молекулярной, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, которые приводят к притяжению частиц, электростатической, вызванной силами отталкивания, которые возникают у одноименно заряженных частиц при перекрытии двойного электрического слоя, также учитывает и структурную составляющую, которая возникает при перекрытии граничных слоев жидкости, окружающих частицы. Именно последняя оказывает самое большое влияние на величину энергетического барьера [1].

Таким образом, энергия суммарного взаимодействия частиц имеет вид:

$$U_1 = U_m + U_e + U_s, (1)$$

где U_m – молекулярная составляющая, Дж;

U_e – электростатическая составляющая, Дж;

U_s – структурная составляющая, Дж.

Структурная составляющая имеет вид (2):

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

где a – радиус частиц, м; k – параметр интенсивности, Дж/м³; l – длина корреляции, н; h – расстояние между поверхностями частиц, м.

В уравнении (2) параметр интенсивности k связывают с состоянием ориентационной упорядоченности дипольных молекул жидкости, а параметр l с соответствующей длиной корреляции [2].

В настоящее время точные значения этих констант не известны, известен лишь диапазон изменения каждой из них. Для k – это $10^6 - 10^9$ Н/м³, а для l – 1-3 нм.

В основе алгоритма подбора этих констант лежал принцип минимума производства энтропии. Из него следует, что для прекращения процесса агрегации необходимо выполнения условий [3, 4]:

$$U_2 - U_1 = 0, (3)$$

$$\frac{\partial U_1}{\partial h}, (4)$$

где U_2 – кинетическая энергия взаимодействия частиц, Дж; U_1 – потенциальная энергия взаимодействия частиц, Дж; h – кратчайшее расстояние между поверхностями частиц, м.

Значение кинетической энергии U_2 варьируется в интервале $[10kT; 15kT]$. В данной работе U_2 была взята равной $12,5kT$.

Процесс подбора параметров k и l из уравнения (2) представлял собой перебор значений данных констант в диапазоне их изменения с фиксированным шагом по

каждой переменной. Для k этот шаг составлял 200 Н/м^3 , для l – $0,1 \text{ нм}$.

Данные параметры подбирались для разных pH из области устойчивости (рис. 1) для CeO_2 , ZrO_2 , а также для системы $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ при различных соотношениях одного вещества к другому.

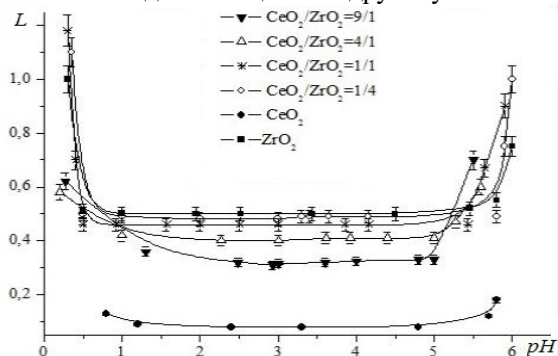


Рис.1. Область устойчивости pH (где L – оптическая плотность)

В таблице 1 приведены средние подобранные значения констант k и l отдельно для двух оксидов и для системы с ними при разных соотношениях.

Таблица 1. Значения k и l для системы $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$

-	CeO_2	9/1	4/1	1/1	1/4	ZrO_2
$k \times 10^{-6}, \text{ Н/м}^3$	4,21	4,45	6,08	4,71	5,65	4,06
$l, \text{ нм}$	1,2	1,4	1,8	1,8	1,85	2,3

Можно увидеть, что с увеличением в системе доли ZrO_2 значение параметра l тоже увеличивается.

В случае с параметром k четкой зависимости проследить не удастся, соответственно, говорить о каких-то его средних значениях в каждой отдельной системе тоже нельзя. Можно лишь констатировать, что подобран порядок данной константы – 10^6 Дж/м^3 .

Для системы $4\text{CeO}_2/1\text{ZrO}_2$ отдельно были подобраны константы k и l , кроме зоны устойчивости pH , еще слева и справа от нее.

На рис.2 продемонстрированы графики изменения потенциальной энергии взаимодействия частиц U_1 от изменения расстояния между частицами h для разных зон pH .

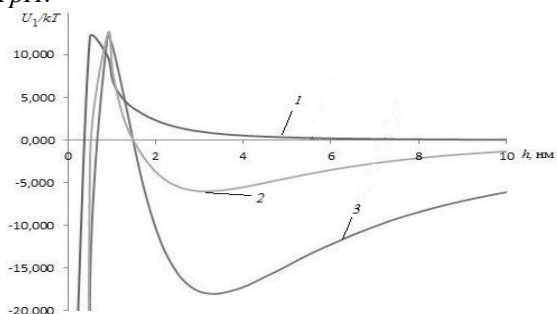


Рис.2. Зависимости потенциальной энергии взаимодействия частиц от расстояния между ними в системе $4\text{CeO}_2/1\text{ZrO}_2$ (где 1 – $pH \in [0,9; 3,05]$, 2 – $pH \geq 3,6$, 3 – $pH \leq 0,8$, U_1/kT – потенциальная энергия взаимодействия частиц, h – расстояние между частицами)

Кривая 1 соответствует области агрегативной устойчивости системы, здесь частицы не могут преодолеть энергетический барьер и расходятся без взаимодействий. Размеры частиц при этом варьировались в диапазоне $[1,6; 13,2] \text{ нм}$. На кривой 2 кроме первого максимума заметен минимум на расстоянии $3,1 \text{ нм}$. Величина этого минимума

невелика, порядка $6kT$. Данный характер зависимости соответствует явлению обратимой коагуляции. Действие Ван-дер-Ваальсовских сил достаточно велико, однако вследствие влияния структурных сил отталкивания частицы не могут проагрегировать полностью и образуют достаточно сложные структуры: пары, тройники и т.д., их размер в этом случае равен $36,7 \text{ нм}$. На кривой 3 помимо большого энергетического барьера имеется очень глубокий минимум, порядка $17kT$, на расстоянии $3,3 \text{ нм}$. В этом случае движущая сила невероятно велика и агрегация идет необратимо. Частицы представляют собой достаточно крупные, упорядоченные структуры, их размер равен 70 нм .

Были обнаружено, что зависимость длины корреляции от параметра интенсивности для систем $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$ (рис. 3) аналогична той, которую с своей диссертацией [5] получила Новикова Н.А. для частиц кремнезема.

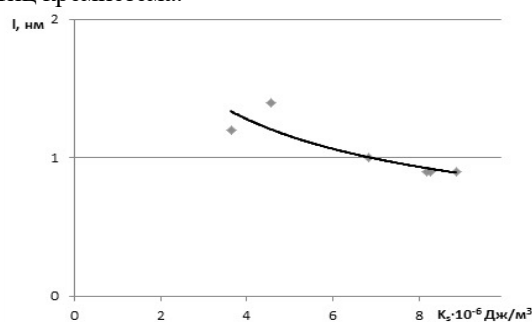


Рис.3. Зависимость длины корреляции l от параметра интенсивности K_s .

Таким образом, для системы $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$) подобраны константы k и l в формуле структурной составляющей расклинивающего давления взаимодействия частиц, показано, что при pH от $0,9$ до $3,05$ система находится в состоянии агрегативной устойчивости, при pH меньших чем $0,8$ в системе происходит явление необратимой агрегации, при pH больших $3,6$ частицы агрегируют обратимо.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ соглашение № 14.583.21.0064, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0064.

Список литературы

1. Гаврилова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозольей $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$: диссертация кандидата химических наук. М., 2009. С.146.
2. Marcelja S., Radic N. Repulsion of interfaces due to boundary water // Chem. Phys. Lett. 1976. V.42, № 1. P. 129-130.
3. Костин А.С., Кольцова Э.М. К вопросу о механизме агрегации наночастиц диоксида титана // Фундаментальные исследования, 2012. №6. С. 647-651.
4. 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.
5. Новикова Н.А. Кинетика коагуляции золя монодисперсного кремнезема в растворах электролитов. Дисс. ... канд. хим. наук. С.-Пб., 2016. с. 143.