

УДК 004.94

Попов В.И., Гаврилова Н.Н., Семенов Г.Н., Кольцова Э.М.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**Попов Всеволод Игоревич**, студент 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: phagonix@mail.ru;**Гаврилова Наталья Николаевна**, к.х.н., доцент кафедры коллоидной химии;**Семёнов Геннадий Николаевич**, к.т.н., доцент, доцент кафедры информационных компьютерных технологий;**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий;Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В настоящей работе осуществлено компьютерное моделирование процессов гидролиза и коагуляции (агрегации) частиц тетранитрата циркония в водной среде с образованием наночастиц диоксида циркония. В качестве средства моделирования использовалась среда разработки Microsoft Visual Studio Community 2017, язык C++. В результате работы был проведён анализ протекающих реакций и создание математической модели процесса, реализованной в компьютерной программе.

Ключевые слова: золь-гель метод; получение диоксида циркония; моделирование.

COMPUTER SIMULATION OF THE PROCESS OF OBTAINING ZIRCONIUM DIOXIDE NANOPARTICLES VIA SOL-GEL METHOD

Popov V.I., Gavrilova N.N., Semyonov G.N., Koltsova E.M.

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

Current work contains a result of computer modeling hydrolysis and aggregation processes for zirconium tetranitrate in water with nanoparticles of zirconium dioxide as a result. As means of modeling the Microsoft Visual Studio Community 2017 and C++ programming language were used. Result of the work consists of analysis of reactions and creation of mathematical model of the process, realized in a computer program.

Keywords: sol-gel method; zirconium dioxide production; computer simulation; modeling.

Введение

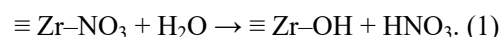
Широко используемым методом получения наночастиц и материалов на их основе является золь-гель метод. Данный метод является достаточно гибким и позволяет в широких пределах изменять свойства получаемых продуктов, за счет чего он применяется при получении самых разнообразных материалов: оптических стекол, керамики, катализаторов, волокон, композиционных материалов и других [1].

Получение зольей – устойчивых дисперсий наночастиц основано на проведении гидролиза с последующей поликонденсацией. В качестве исходных реагентов могут быть использованы как металлоорганические соединения, так и неорганические соли.

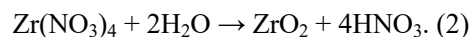
Среди объектов золь-гель технологии наиболее изученным с точки зрения формирования частиц и коллоидно-химических свойств является диоксид кремния. Золи ZrO_2 являются менее изученными объектами и проведение исследований и моделирования процесса образования частиц является актуальной задачей. В данной работе будет рассмотрено моделирование процесса гидролиза нитрата циркония и последующей поликонденсации частиц.

Описание процесса

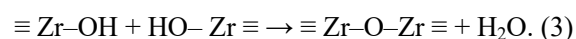
Нитраты циркония состава $Zr(NO_3)_4$ при контакте с водой легко вступают в реакцию гидролиза с образованием гидроксо-групп согласно уравнению:



При избытке воды получается диоксид циркония, что видно из уравнения:



В случае же если количество воды является недостаточным для полного гидролиза и последующей конденсации, в смеси происходит межмолекулярная конденсация продуктов частичного гидролиза с образованием частиц различного размера и выделением воды по уравнению:



При отсутствии стабилизирующего воздействия рост частиц продолжается до более крупных размеров, при этом агрегативная устойчивость систем значительно снижается.

Агрегативная устойчивость зольей циркония обусловлена несколькими факторами, одним из которых является ионно-сольватный фактор за счет образования двойного электрического слоя на

поверхности частиц. В свою очередь строение двойного электрического слоя определяется составом дисперсионной среды и величиной pH [2].

Экспериментально было определено, что золи диоксида циркония, полученные гидролизом нитрата циркония, агрегативно устойчивы в области pH от 1,0 до 5,5. При более низких значениях pH наблюдается необратимая агрегация частиц (размер агрегатов достигает 100 и более нм). При более высоких значениях pH – протекает обратимая коагуляция.

Уравнения математической модели

Построена математическая модель процесса на основе реакций (1-3) и уравнений материального баланса. Функция распределения частиц по размерам с течением времени создана на основе уравнения Смолуховского.

Также была использована функция распределения частиц по структурным единицам, имеющая вид $f(N_{Zr}, N_O, N_H, N_R)dN_{Zr}dN_OdN_HdN_R$ для атомов циркония (в количестве N_{Zr}), атомов кислорода (в количестве N_O), атомов водорода (в количестве N_H) и NO_3 -групп (в количестве N_R), уравнение баланса числа частиц по структурным единицам имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & \int_1^{N_{Zr\max}} \int_4^{N_{O\max}} \int_0^{N_{H\max}} \int_0^{N_{R\max}} K_1 f(N_{Zr\mu}, N_{O\mu}, N_{H\mu}, N_{R\mu}) f(N_{Zr} - N_{Zr\mu}, N_O - N_{O\mu} + 1, \\ & N_H - N_{H\mu} + 2, N_R - N_{R\mu}) dN_{Zr\mu} dN_{O\mu} dN_{H\mu} dN_{R\mu} - \\ & - \int_1^{N_{Zr\max}} \int_4^{N_{O\max}} \int_0^{N_{H\max}} \int_0^{N_{R\max}} K_1 f(N_{Zr\mu}, N_{O\mu}, N_{H\mu}, N_{R\mu}) f(N_{Zr\mu}, N_{O\mu}, N_{H\mu}, N_{R\mu}) dN_{Zr\mu} dN_{O\mu} dN_{H\mu} dN_{R\mu} + \\ & + K_2 f(N_{Zr}, N_O, N_H - 1, N_R + 1) C_{H_2O} - K_2 f(N_{Zr}, N_O, N_H, N_R) C_{H_2O}, \end{aligned} \quad (4)$$

где K_1 – константа агрегации, $м^3/с$;

K_2 – константа гидролиза, $м^3/(кг \cdot с)$.

Константа агрегации имеет вид [3]:

$$K_1 = LX_{ar}^m = L \frac{U_2}{U_1} = L \frac{12.5kT}{U_1}, \quad (5)$$

где k – постоянная Больцмана, Дж/К;

T – температура, К;

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

X_{ar}^m – движущая сила агрегации;

U_2 – кинетическая энергия взаимодействия частиц, Дж;

U_1 – энергия взаимодействия частиц, Дж.

U_1 составляют три слагаемых:

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

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0\phi^2 a \ln(1 + e^{-h/a}), \quad (7)$$

$$U_m = \frac{-A}{6} \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right), \quad (8)$$

$$U_s = \pi a K l^2 e^{-hl}, \quad (9)$$

$$s = (2a + h)/a, \quad (10)$$

где U_e – энергия электростатического отталкивания, Дж; U_m – энергия межмолекулярного взаимодействия, Дж; U_s – структурная составляющая, Дж; A – константа Гамакера, Дж; K –

параметр интенсивности, Дж/м³; l – длина корреляции, м; a – размер частицы, м; h – расстояние между частицами, м; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная, Ф/м; ϕ – потенциал поверхности частицы, В; χ – обратная толщина диффузионной части двойного электрического слоя, м⁻¹.

Результаты расчётов

Для компьютерного моделирования процессов гидролиза и коагуляции (агрегации) частиц тетранитрата циркония в водной среде с образованием наночастиц диоксида циркония, протекающих по уравнениям (1-3) и с учетом функции распределения частиц по структурным единицам (4), была выбрана среда разработки Microsoft Visual Studio Community 2017 и язык C++. За счет возможности свободного использования для учебной и научной работы и наличия обширной встроенной справочной системы данная среда разработки хорошо подходила для поставленных задач.

На рисунке 1 представлена зависимость энергии взаимодействия и ее составляющих для системы, в которой происходит процесс агрегации при $pH = 0.8$, от расстояния между частицами.

При соотношении $U_2 \leq U_1$ агрегация частиц не происходит, при $U_2 > U_1$ агрегация проходит быстро и необратимо.

Блок-схема алгоритма решения уравнений математической модели представлена на рисунке 2.

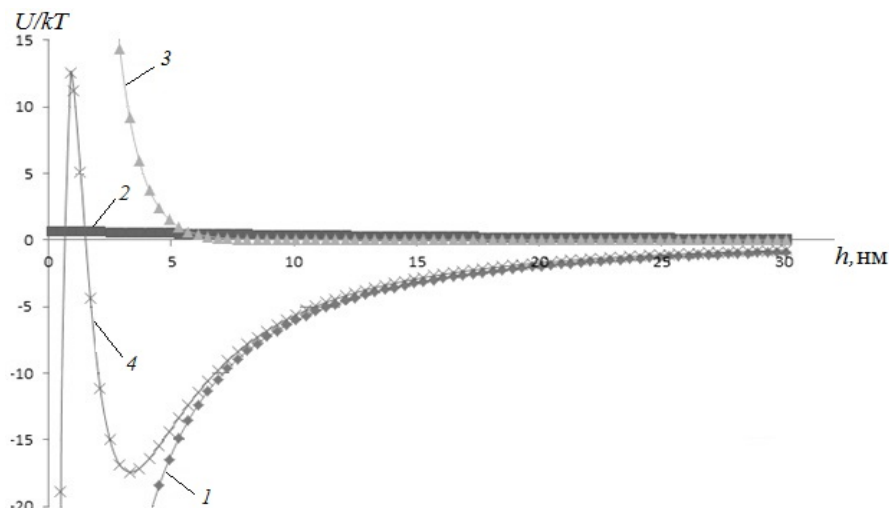


Рис.1. Изменение энергии взаимодействия и ее составляющих для системы с $pH = 0.8$ в зависимости от расстояния между частицами: 1 – энергия межмолекулярного взаимодействия, 2 – энергия электростатического отталкивания, 3 – структурная составляющая энергии взаимодействия, 4 – энергия взаимодействия частиц

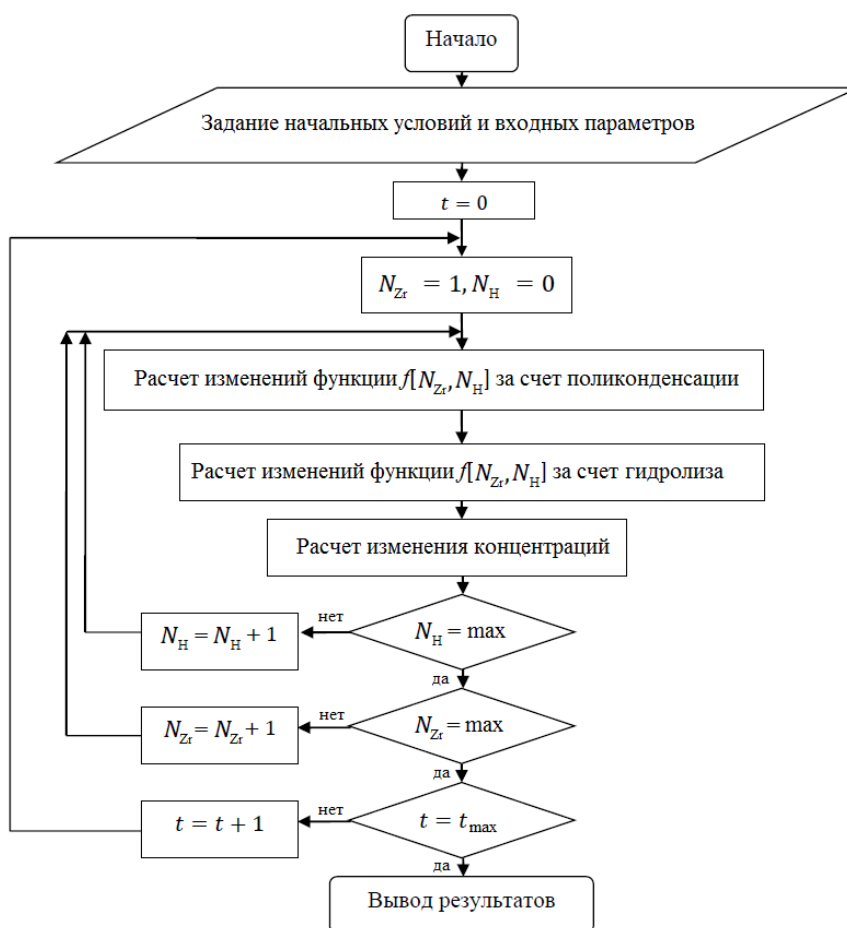


Рис.2. Блок-схема алгоритма программы расчёта золь-гель процесса получения оксида циркония

В результате расчётов с помощью программного модуля получены зависимость скорости гидролиза от времени, функция распределения частиц по размерам и определен размер частиц 70 нм при $pH = 0.8$.

Список литературы

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 309 с.

2. Доу Ш.Ю. Синтез и исследования коллоидно-химических свойств гидрозолей диоксида циркония: дис. ... канд. хим. наук. М., 1991. 196 с.

3. 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.