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

на правах рукописи

**КОСТИН АНДРЕИ 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](#bookmark3)

Введение 10

[Глава 1 Литературный обзор 15](#bookmark7)

1. [Физико-химические свойства и применение диоксида титана 15](#bookmark8)
2. Основные методы промышленного получения диоксида титана... .18
3. [Золь-гель процесс получения диоксида титана 19](#bookmark13)
4. [Основные стадии процесса 19](#bookmark14)
5. [Схема золь-гель реакции получения диоксида титана 21](#bookmark15)
6. [Образование золя диоксида титана 22](#bookmark16)
7. Золь диоксида титана с точки зрения коллоидной химии...24
8. [Современное состояние теории агрегативной устойчивости дисперсных систем 26](#bookmark18)
9. Математическое моделирование золь-гель процесса

получения диоксида титана 30

1. [Классификация математических моделей 30](#bookmark20)
2. [Математическое описание процесса гидролиза 32](#bookmark21)
3. [Математическое описание процесса агрегации 33](#bookmark22)
4. [Постановка задач исследований 36](#bookmark23)

Г лава 2 Проведение экспериментальных исследований по

получению наночастиц диоксида титана золь-гель методом 39

1. Методика проведения экспериментальных исследований

синтеза наночастиц диоксида титана золь-гель методом 39

1. Синтез экспериментальных образцов диоксида титана

золь-гель методом 40

1. Выводы по главе 2



Глава 3 Термодинамический подход для исследования

агрегативной устойчивости в процессе получения наночастиц

диоксида титана 50

* 1. Термодинамический подход для определения

механизма агрегации 50

* 1. Определение предельного размера включения на основе

принципа минимума производства энтропии 59

* 1. [Алгоритмы для расчета механизма агрегации 61](#bookmark31)
	2. [Результаты расчета и обсуждение 63](#bookmark32)
	3. [Выводы по главе 3 73](#bookmark42)

Г лава 4 Математическое моделирование процесса получения

наночастиц диоксида титана золь-гель методом 74

1. Разработка математической модели процесса получения

наночастиц диоксида титана золь-гель методом 74

1. [Зависимости для определения констант агрегации 79](#bookmark45)
2. [Приведение уравнений модели к безразмерному виду 81](#bookmark46)
3. Создание алгоритма и программного модуля для расчета процесса получения наночастиц диоксида титана

золь-гель методом 84

1. [Оптимизация алгоритма расчета 87](#bookmark51)
2. [Определение параметров математической модели 95](#bookmark52)
3. Результаты расчета и их обсуждение 96
4. [Выводы по главе 4 110](#bookmark54)

Глава 5 Применение диоксида титана для синтеза катодных

катализаторов со сниженным содержанием платины 112

1. Синтез катодных катализаторов на TiO2 со сниженным содержанием платины и их использование

в топливных элементах 112

1. Анализ характеристик полученных экспериментальных

образцов катодных катализаторов на TiO2 со сниженным содержанием платины 116

1. Тестирование катализаторов, синтезированных на диоксиде титана, в составе мембранно-электродного блока

водородно-кислородного топливного элемента 118

1. Анализ финансовой привлекательности использования

ТЭ с катализаторами на основе диоксида титана 123

1. Инженерный расчет параметров реактора для получения

диоксида титана, используемого в топливных элементах 124

1. [Выводы по главе 5 125](#bookmark58)

[Заключение 127](#bookmark59)

[Список литературы 129](#bookmark60)

[Приложение 1. Описание программы 138](#bookmark61)

[Приложение 2. Руководство программиста 149](#bookmark68)

[Приложение 3. Листинг программы 155](#bookmark73)

Приложение 4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 169

**СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ**

В настоящей работе применяются следующие обозначения и сокращения:

***иг -*** энергия взаимодействия между частицами, Дж;

***U2 -*** кинетическая энергия теплового или броуновского взаимодействия, Дж;

***Ue*** - энергия электростатического отталкивания, Дж;

***Um*** - энергия молекулярного притяжения, Дж;

***Us*** - структурная составляющая расклинивающего давления, Дж;

***А*** - константа Гамакера, Дж;

***аъ а2*** - радиусы взаимодействующих частиц, м;

***а*** - сумма радиусов частиц, м;

***h*** - расстояние между частицами, м;

***К*** - расстояние, на котором ***U±(h)*** достигает максимума, м;

***є*** - диэлектрическая проницаемость среды

***£0*** - электрическая постоянная, Ф/м;

***е*** - заряд электрона, Кл;

***z*** - сумма зарядов ионов электролита

***Ф§*** - потенциал поверхности частицы, В;

***к*** - постоянная Больцмана, Дж/К;

***Т*** - температура, К;

***X*** - обратная дебаевская толщина ионной оболочки, 1/м;

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

***с0, с -*** концентрация электролита, моль/м3;

***F*** - постоянная Фарадея, Кл/моль;

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

***Ks*** - параметр в уравнении структурной составляющей, Н/м2;

***рг*** - средняя плотность сплошной фазы, кг/м3;

***f(r)*** - функция распределения частиц по размерам (объемам), 1/(м3\*м3); ***а1*** - объемное содержание сплошной фазы; ***г, q*** - объемы частиц, м3;

т)1(г), v2(r) - скорости движения сплошной фазы частиц с размером (объемом) ***г,*** м/с;

р0- истинная плотность дисперсной фазы, кг/м3;

—\*

Fj - массовая сила, действующая на /-ую фазу, Н;

—\*

/(12) - сила взаимодействия между сплошной фазой и включениями, Н;

***Р*** - давление, Па;

***q1a, q2a*** - потоки тепла от сплошной фазы к поверхности раздела фаз, от межфазной поверхности к частице, Дж/(с\*м3\*м3);

***и1, и2*** - удельные внутренние энергии сплошной среды и частицы размером (объемом) г, Дж/кг;

- поверхностная энергия, приходящаяся на одно включение, Дж;

***щ*** (р, г — р) - удельная внутренняя энергия частицы размера г, образовавшейся за счет агрегации частиц с размерами р и г — р, Дж/кг;

***u'^(r*** — р, р) - поверхностная энергия частиц, образовавшихся за счет агрегации частиц с размерами р и г — р, Дж;

***q1*** - поток переноса тепла в сплошной фазе, Дж/(м2\*с);

***Х2*** - доля кинетической энергии смеси из-за силового взаимодействия сплошной фазы и частицы, переходящая непосредственно во внутреннюю энергию частицы;

***К (г,*** р) - константа агрегации, м3/с;

s - энтропия смеси, Дж/К;

s1 - энтропия сплошной фазы, Дж/К;

***s2*** - энтропия r-фазы, Дж/К;

- энтропия раздела фаз, Дж/К;

- химический потенциал ***k-го*** компонента в ***i-й*** фазе, Дж; ***сік*** - концентрация k-го компонента в i-й фазе;

71, ***Т2, Та*** - температуры сплошной, r-фазы и a-фазы соответственно, К;

***Tfl,r-р*** - температура частицы, образовавшейся за счет агрегации частиц с размерами д, ***г —*** д, К;

***о*** - производство энтропии, Дж/(К\*с);

/аг - термодинамический поток агрегации, 1/с;

***Хаг, Хаг*** - движущая сила агрегации, Дж;

v(2)

лау - движущая сила агрегации;

П(Я) - расклинивающее давление, Па;

***П -*** фактор эффективности агрегации;

***Кб -*** константа быстрой агрегации, м3/с;

***Км -*** константа медленной агрегации м3/с;

***Ф*** - пропорция золотого сечения

***f(NT, N0, Nh, Nr) • dNTdN0dNHdNR -*** функция распределения частиц по структурным единицам, 1/м3;

***NT*** - количество атомов титана

***N0*** - количество атомов кислорода

***NH*** - количество атомов водорода

***Nr*** - количество алкильных групп

***АП -*** приход в фазу по механизму 1, 1/(м3\*с);

***Ау -*** уход из фазы по механизму 1, 1/(м3\*с);

***АП -*** приход в фазу по механизму 2, 1/(м3\*с);

***Ау -*** уход из фазы по механизму 2, 1/(м3\*с);

Лз - приход в фазу за счет гидролиза, 1/(м3\*с);

- уход из фазы за счет гидролиза, 1/(м3\*с);

***Кг*** - константа скорости агрегации по первому механизму, м3/с;

***К2*** - константа скорости агрегации по второму механизму, м3/с;

***К3*** - константа скорости гидролиза, м3/(кг\*с);

***Crqh -*** концентрация спирта, кг/м3;

***Сн2о -*** концентрация воды, кг/м3;

***Ств -*** концентрация твердой фазы, кг/м3;

***Мт*** - масса атома титана, кг;

***М0*** - масса атома кислорода, кг;

***Мн*** - масса атома водорода, кг;

***MR*** - масса радикала, кг;

***Mrqh -*** масса спирта, кг;

***Мн2о -*** масса воды, кг; ***ц*** - вязкость, Па\*с;

***L*** - феноменологический коэффициент, м3/(Дж\*с);

***L1,L2*** - феноменологические коэффициенты, м3/с;

***V0*** - общий объем раствора, м3;

ц - мольная масса вещества, индексы 1, 2, 3, 4 относятся соответственно к алкоксиду, воде, спирту и кислоте, кг/моль;

***р*** - плотность вещества, индексы 1, 2, 3, 4 относятся соответственно к алкоксиду, воде, спирту и кислоте, кг/м3;

***Na*** - число Авогадро, моль-1;

i - активность катализатора, А/м2;

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;

1. 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 pH среды, температурах), при различных соотношениях компонентов, использующей аппарат механики гетерогенных сред, теорию ДЛФО;
2. 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;
3. на основе разработанных алгоритмов и программного комплекса определение кинетических параметров математической модели, исследование механизма гидролиза, механизмов поликонденсации (агрегации) при различных соотношениях компонентов системы;
4. определение условий протекания процессов агрегации для получения наночастиц диоксида титана заданного размера для применения его в катализаторах топливных элементов;
5. 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 Є [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 20-25oC 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 «UCChT-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.

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 Є [1.64 — 2], температуре 293 К, концентрации азотной кислоты ***с Є*** [0.1 —
3. 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).
4. 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).
5. Для оптимизации расчетов уравнений математической модели были построены оптимальные алгоритмы (позволившие рассчитывать кластеры с большим содержанием атомов титана —1000000) и разработан программный комплекс.
6. На основе математической модели проведен вычислительный эксперимент, позволивший выяснить механизмы гидролиза, поликонденсации, выявить их роль при различных мольных соотношениях компонентов.
7. 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.
8. Показано, что механизм поликонденсации OH-OH является преобладающим над механизмом OR-OH.
9. 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.

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