

На рисунке 1 представлена структура полученного кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля.

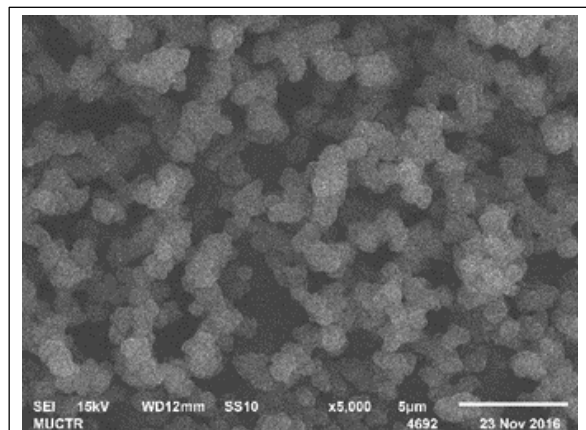


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля

Fig. 1. SEM of a silica-resorcinol-formaldehyde aerogel

Ключевыми параметрами, характеризующими внутреннюю структуру аэрогеля, являются площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам.

По классификации пор Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), каждый интервал размеров (диаметров) пор имеет характерные для него адсорбционные свойства. Так, выделяют микропоры (поры с диаметром < 2 нм), мезопоры (поры с диаметром от 2 до 50 нм) и макропоры (поры с диаметром > 50 нм) [5].

Согласно этой классификации, аэрогель имеет мезопористую структуру, то есть его структура содержит поры диаметром 2–50 нм. Как видно из изображения, структура аэрогеля состоит из четко различимых шарообразных кластеров, которые, в свою очередь, состоят из элементарных структурообразующих частиц – глобул. Размер и распределение мезопор обусловлены размером кластеров [6]. Таким образом, размер кластеров и их количество напрямую влияют на структуру аэрогеля.

Выбор модели и ее адаптация под конкретную задачу

Аэрогель имеет мезопористую структуру, поэтому наибольший интерес для рассматриваемой задачи представляют методы, которые позволяют моделировать структуру кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей на мезоуровне. Среди них предпочтительными являются методы Монте-Карло, так как они способны с достаточно высокой точностью моделировать структуры аэрогелей, но при этом не очень требовательны к вычислительным ресурсам [7]. Среди них для моделирования коллоидных систем (например аэрогелей) наиболее часто применяются методы агрегации кластер-

кластер, такие как ограниченная диффузией кластер-кластерная агрегация (diffusion-limited cluster aggregation, DLCA) и др. [7, 8].

В качестве исходного метода был выбран метод DLCA как хорошо описывающий структуру аэрогелей [9, 10]. Идея метода состоит в том, что хаотично двигающиеся частицы аэрогеля, размещенные на поле, агрегируют сначала в более крупные кластеры, а затем в единую структуру.

Для реализации данного метода была разработана клеточно-автоматная модель. Выбор этой модели обусловлен возможностью адаптировать ее для аэрогелей различной природы при относительно низких требованиях к вычислительным ресурсам [10, 11].

Как было сказано, структуру аэрогеля на мезоуровне формируют шарообразные кластеры, состоящие из глобул. Поэтому в предлагаемой адаптации модели DLCA в качестве начальных частиц, размещаемых на поле, были выбраны шарообразные кластеры, размер которых может варьироваться в зависимости от условий гелирования [11].

Разработанная модель имеет следующие допущения:

- в начале процесса есть только шарообразные кластеры, которые затем агрегируют в единую структуру;
- шарообразные кластеры представлены в виде шара/круга вещества для трехмерного и двухмерного случаев соответственно; размер кластеров подбирается эмпирически;
- шарообразные кластеры движутся хаотично, имитируя броуновское движение; при этом они не испытывают влияния никаких внешних сил;
- каждый шарообразный кластер образован либо органической, либо неорганической составляющей.

На рисунке 2 представлена блок-схема разработанной модели.

Входными параметрами модели являются пористость генерируемого образца и соотношение органической и неорганической составляющих. Диаметры шарообразных кластеров подбираются эмпирически для каждого образца, поэтому они также являются входными параметрами модели.

Моделирование структуры происходит на поле заданного размера, которое делится на равные ячейки, образуя сетку. Считается, что ячейки сетки однородные, то есть каждая из них может иметь только одно из возможных состояний в каждый момент времени (неорганика, органика, пустота).

Шарообразные кластеры размещаются на поле так, чтобы не перекрывать друг друга. Случайным образом задается начальный вектор скорости для каждого кластера. Затем они начинают двигаться и агрегировать друг с другом в более крупные кластеры и в итоге в единую структуру.

Алгоритм выполняется до тех пор, пока все кластеры не образуют единую структуру (то есть пока

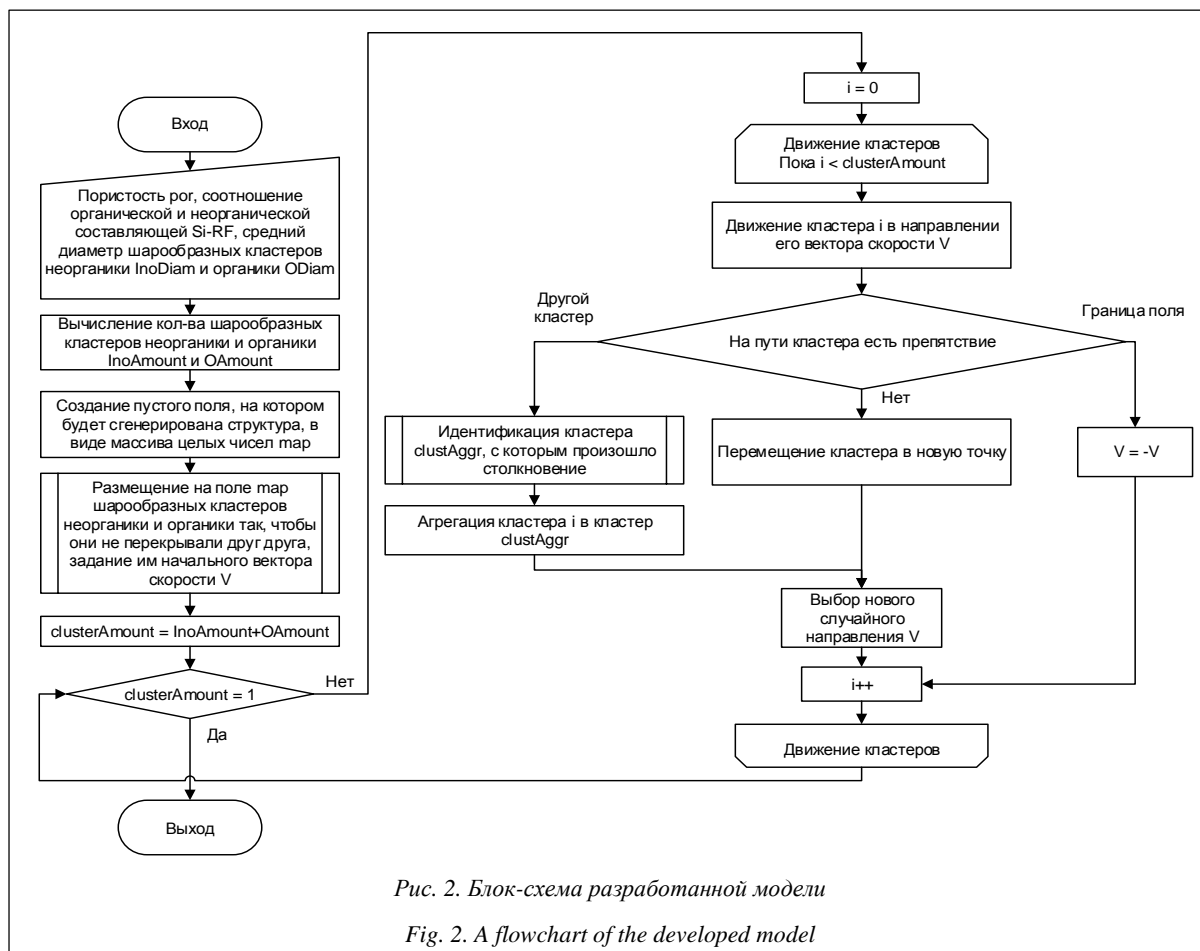


Рис. 2. Блок-схема разработанной модели

Fig. 2. A flowchart of the developed model

на поле не останется один кластер, содержащий в себе все остальные). Выходным параметром модели является двумерная или трехмерная сетка.

На рисунке 3 представлена полученная с помощью модифицированной модели DLCA структура (двухмерный случай). Модель позволяет получить и трехмерную структуру образца. Была получена структура размером 1 000×1 000 нм, что на скани-

рующей электронной микроскопии соответствует показанному участку. В данном примере размеры глобул неорганической части составляют 5 нм, а органической – 41 нм.

Проведение численного эксперимента для проверки адекватности модели

Разработанная модель была использована для проведения численного эксперимента на реальных образцах кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. В качестве критерия адекватности полученных структур было выбрано распределение пор по размерам. Расчетные значения для указанного параметра получены с использованием алгоритмов, описанных в [12].

Экспериментальные данные исследуемых образцов представлены в таблице.

**Экспериментальные данные одной из серий исследуемых образцов
Experimental data of one of the study sample series**

Показатель	Образец			
	1	2	3	4
Масса резорцинола, г	0,31	0,39	0,46	0,55
Масса формальдегида, г	0,9	1,16	1,35	1,62
Масса АЭАПТМС, г	0,62	0,79	0,93	1,11
Масса ТЭОС, г	0,76	0,97	1,13	1,36
Масса этанола, г	8,04	7,76	7,04	6,72

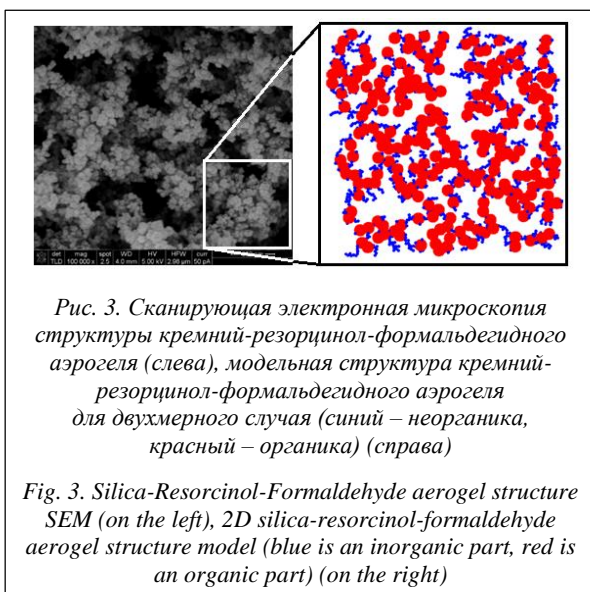
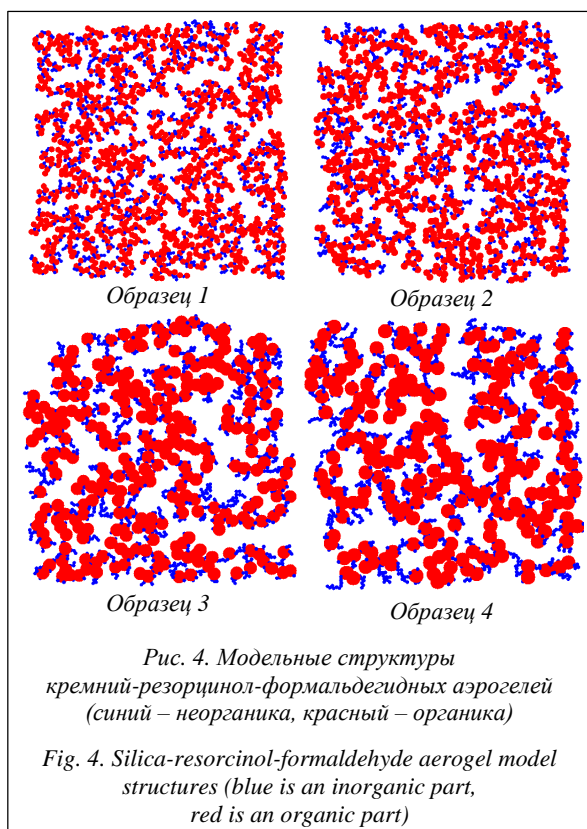


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия структуры кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля (слева), модельная структура кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля для двумерного случая (синий – неорганика, красный – органика) (справа)

Fig. 3. Silica-Resorcinol-Formaldehyde aerogel structure SEM (on the left), 2D silica-resorcinol-formaldehyde aerogel structure model (blue is an inorganic part, red is an organic part) (on the right)

В образцах данной серии от первого к последнему уменьшалось соотношение растворителя (этанола) к другим реагентам. Все остальные соотношения оставались без изменений. *Аминоэтил-аминопропилтриметоксисилан* (АЭАПТМС) и *тетраэтоксисилан* (ТЭОС) используются совместно для получения неорганической (кремневой) части.

На рисунке 4 представлены модельные структуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, соответствующих образцам 1–4 таблицы. В данных структурах размер шарообразных кластеров кремния не менялся и был равен 5 нм. Пористость находилась в пределах 45–55 %. Варьируемый параметром был диаметр шарообразных кластеров органической составляющей. Их итоговые диаметры принимают значения 17, 19, 37 и 41 нм для образцов 1–4 соответственно.



Распределение пор по размерам для экспериментальных образцов было получено с помощью азотной порометрии. Для определения распределения мезопор по размеру применяется метод Баррета–Джойнера–Халенды. Его суть заключается в следующем: образец помещается в адсорбат (азот) при заданном относительном давлении. При таком давлении заполняется часть пор. При повышении относительного давления заполняются все более крупные поры. Используя эти данные, можно построить кривую зависимости объема азота, который заполнил образец, от относительного давления. В дальнейшем полученную кривую можно

преобразовать в зависимость объема азота, который заполнил образец, от диаметра пор. Такая кривая называется накопительной (интегральной) кривой распределения пор по размерам. Она выражает зависимость общего объема пор от их диаметра. Чтобы избежать влияния случайных погрешностей, по интегральной кривой строят дифференциальную кривую распределения пор по размерам с помощью графического дифференцирования. На дифференциальной кривой по оси абсцисс отложен диаметр пор, а по оси ординат – относительное изменение объема пор на единицу изменения диаметра пор. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам экспериментальных и смоделированных структур приведены на рисунках (см. <http://www.swsys.ru/uploaded/image/2018-3/2018-3-dop/24.jpg>, <http://www.swsys.ru/uploaded/image/2018-3/2018-3-dop/25.jpg>).

Для каждой пары кривых был рассчитан коэффициент различия (f_1). Он показывает процент ошибки между двумя кривыми по всем точкам диаметра и рассчитывается по формуле

$$f_1 = \frac{\sum_{j=1}^n |dV(d)/d(d)_{\text{эксп.,j}} - dV(d)/d(d)_{\text{мод.,j}}|}{\sum_{j=1}^n dV(d)/d(d)_{\text{эксп.,j}}} \times 100 \%,$$

где n – число точек диаметра пор; $dV(d)/d(d)_{\text{эксп.,j}}$ и $dV(d)/d(d)_{\text{мод.,j}}$ – значения $dV(d)/d(d)$ дифференциальной кривой распределения пор по размерам на диаметре пор j .

Коэффициент различия равен нулю, если кривые идентичны, и возрастает с увеличением различия двух кривых. Представим значения коэффициента различия для расчетных и экспериментальных кривых: для образца 1 он составляет 22 %, для 2 – 24 %, для 3 – 18 %, для 4 – 20 %.

Как видно, коэффициент различия не превышает 25 %. Конечная структура аэрогеля имеет во многом случайный характер, поэтому различие ниже 25 % означает допустимое соответствие экспериментальных и расчетных кривых. В дальнейшем точность моделирования будет повышаться.

Как видно из представленных кривых распределения пор по размерам, модельные структуры соответствуют экспериментальным. Таким образом, полученные структуры могут в дальнейшем использоваться как для прогнозирования свойств кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей, так и для моделирования структуры кремний-углеродных аэрогелей на их основе.

Выводы

В ходе работы была разработана модель генерации структуры кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей. Модель реализована на языке C# в среде MS VisualStudio и апробирована на 100 образцах. Модельные структуры соответствуют

экспериментальным образцам. Будет проведена модификация модели для учета кинетики структурообразования кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей.

В дальнейшем планируется разработка модели процесса пиролиза, что позволит получать модель структуры кремний-углеродного аэрогеля из модели структуры кремний-резорцинол-формальдегидного аэрогеля.

Разработанные алгоритмы будут объединены в единый программный комплекс, который позволит моделировать структуры кремний-резорцинол-формальдегидных и кремний-углеродных аэрогелей, оценивать их площадь удельной поверхности и распределение пор по размерам, а также прогнозировать свойства полученных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 114.583.21.0014. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI58316X0014.

Литература

1. Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities. *The J. of Supercritical Fluids*, 2017, vol. 134, pp. 228–233.
2. Berthon-Fabry S., Hildenbrand C., Ilbizian P., Jones E., Tavera S. Evaluation of lightweight and flexible insulating aerogel

blankets based on Resorcinol-Formaldehyde-Silica for space applications. *European Polymer J.*, 2017, vol. 93, pp. 403–416.

3. Schwan M., Tannert R., Ratke L. New soft and spongy resorcinol-formaldehyde aerogels. *The J. of Supercritical Fluids*, 2016, vol. 107, pp. 201–208.

4. Смирнов Б.М. Аэрогели // *Успехи физических наук*. 1987. Т. 152. № 5. С. 133–157.

5. Волкова А.В. Исследование структуры углеродных нанотрубок и оксидных наноматериалов, имеющих поры с осевой симметрией, с использованием адсорбции азота: дис. ... канд. хим. наук. М.: Изд-во МИЭТ, 2015. С. 21–28.

6. Fung A.W.P., Reynolds G.A.M., Wang Z.H., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Pekala R.W. Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions. *J. of Non-Crystalline Solids*. 1995, vol. 186, pp. 200–208.

7. Markutsya S. Modeling and simulation of nanoparticle aggregation in colloidal systems. Ph.D Thesis, Iowa State Univ., USA, 2010, 183 p.

8. Тыртышников А.Ю., Лебедев И.В., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. Сравнение алгоритмов DLA и RLA при моделировании пористых структур // *Программные продукты и системы*. 2017. Т. 30. № 4. С. 758–764.

9. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Klein R., Meakin P. Universality in colloid aggregation. *Nature*, 1989, vol. 339, no. 6223, pp. 360–362.

10. Rinewalt J., Noles W., Comer J. Modeling of particle aggregation processes. *SCSCCC*, 1992, pp. 58–65.

11. Aegerter M., Leventis N., Koebel M.M. (Ed.). *Aerogels handbook*. Springer, 2011, 956 p.

12. Колнооченко А.В. Моделирование структур аэрогелей и массопереноса в них с применением высокопроизводительных вычислений: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИЯУ МИФИ, 2013. С. 78–91.

Software & Systems

DOI: 10.15827/0236-235X.123.626-631

Received 06.04.18

2018, vol. 31, no. 3, pp. 626–631

Modeling nanoporous structures of silica-resorcinol-formaldehyde aerogels

*I.V. Lebedev*¹, *Postgraduate Student, chemcom@muctr.ru*

*A.Yu. Tyrtysnikov*¹, *Graduate Student, chemcom@muctr.ru*

*S.I. Ivanov*¹, *Ph.D (Engineering), chemcom@muctr.ru*

*N.V. Menshutina*¹, *Dr.Sc. (Engineering), Professor, chemcom@muctr.ru*

¹ *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125480, Moscow, Russian Federation*

Abstract. The paper is dedicated to investigating and modeling the structure of silica-resorcinol-formaldehyde aerogels. It considers experimental research on production of hybrid silica-resorcinol-formaldehyde aerogels based on the varying conditions for their production (reagent ratio, amount of solvent, etc.).

The structural characteristics were the following parameters: a specific surface area and pore size distribution. The generation of structures corresponding to the real ones makes it possible to model various properties of aerogels in silico, which in turn saves resources when carrying out costly experiments.

The authors have studied the existing methods of generating porous structures of silicon-resorcinol-formaldehyde aerogels. To model such aerogel structures, they have chosen the Diffusion-Limited Cluster Aggregation (DLCA) method. The paper considers the conducted computational experiments for generating model structures and compares them with experimental ones according to the selected criteria (pore size distribution and specific surface area).

The results of a number of computational experiments showed good convergence between experimental and simulated structures of hybrid silicon-resorcinol-formaldehyde aerogels. To implement this method, a C# algorithm was developed in the Microsoft Visual Studio development environment. The created software requires the Microsoft Windows 7 operating system and above and at least 2 GB of RAM.

The paper presents the results of computational experiments and the algorithm for generating silica-resorcinol-formaldehyde aerogel structures. The developed software allows obtaining real structures of silica-resorcinol-formaldehyde aerogels with given structural characteristics.

Keywords: modelling, structure, aerogel, diffusion-limited cluster aggregation, silica-resorcinol-formaldehyde aerogels.

Acknowledgements. *The work has been financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the agreement no. 114.583.21.0014. A unique applied research identifier (project) is RFMEFI58316X0014.*

References

1. Smirnova I., Gurikov P. Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities. *J. of Supercritical Fluids*. 2018, vol. 134, pp. 228–233.
2. Berthon-Fabry S., Hildenbrand C., Ilbizian P., Jones E., Tavera S. Evaluation of lightweight and flexible insulating aerogel blankets based on Resorcinol-Formaldehyde-Silica for space applications. *European Polymer J.* 2017, vol. 93, pp. 403–416.
3. Schwan M., Tannert R., Ratke L. New soft and spongy resorcinol-formaldehyde aerogels. *J. of Supercritical Fluids*. 2016, vol. 107, pp. 201–208.
4. Smirnov B.M. Aerogels. *Physics-Uspokhi*. 1987, vol. 152, no. 5, pp. 133–157 (in Russ.).
5. Volkova A.V. *Investigation of the Structure of Carbon Nanotubes and Oxide Nanomaterials with Axial Symmetry Pores Using Nitrogen Adsorption*. PhD Thesis, MIET Publ., 2015, pp. 21–28 (in Russ.).
6. Fung A.W.P., Reynolds G.A.M., Wang Z.H., Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Pekala R.W. Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions. *J. of Non-Crystalline Solids*. 1995, vol. 186, pp. 200–208.
7. Markutsya S. *Modeling and Simulation of Nanoparticle Aggregation in Colloidal Systems*. PhD Thesis, Iowa State Univ., USA, 2010, 183 p.
8. Tyrtshnikov A.Yu., Lebedev I.V., Ivanov S.I., Menshutina N.V. Comparison of DLA and RLA porous structure modelling algorithms. *Software and Systems*. 2017, vol. 30, no. 4, pp. 758–764 (in Russ.).
9. Lin M.Y., Lindsay H.M., Weitz D.A., Ball R.C., Klein R., Meakin P. Universality in colloid aggregation. *Nature*. 1989, vol. 339, no. 6223, pp. 360–362.
10. Rinewalt J., Noles W., Comer J. Modeling of particle aggregation processes. *SCSCCC*. 1992, pp. 58–65.
11. Aegerter M., Leventis N., Koebel M. M. (Ed.). *Aerogels Handbook*. Springer Science & Business Media Publ., 2011.
12. Kolnoochenko A.V. *Modelling Aerogel Structures and Mass Transfer in them Using High-Performance Computing*. Ph.D. Thesis, MEPhI Publ., 2013, pp. 78–91 (in Russ.).

Примеры библиографического описания статьи

1. Лебедев И.В., Тыртышников А.Ю., Иванов С.И., Меньшутина Н.В. Моделирование нанопористых структур кремний-резорцинол-формальдегидных аэрогелей // Программные продукты и системы. 2018. Т. 31. № 3. С. 626–631. DOI: 10.15827/0236-235X.123.626-631.
2. Lebedev I.V., Tyrtshnikov A.Yu., Ivanov S.I., Menshutina N.V. Modelling nanoporous structures of silica-resorcinol-formaldehyde aerogels. *Software & Systems*. 2018, vol. 31, no. 3, pp. 626–631 (in Russ.). DOI: 10.15827/0236-235X.123.626-631.