

О.Ю. Олейник, И.М. Черненко, О.П. Мысов

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

*Аннотация.* Выполнено моделирование процесса получения диоксида ванадия в системах V-O-F-H-Na с использованием программного комплекса «Селектор». Установлена возможность получения диоксида ванадия в водных растворах системы V-O-F-H-Na и описаны возможные химические реакции, приводящие к образованию диоксида ванадия с использованием составных частей исследуемой системы.

*Ключевые слова:* термодинамическое равновесие, программный комплекс «Селектор», исходные компоненты, фаза, оксид ванадия.

**Введение.** Кристаллический диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) – полупроводник, который обладает фазовым переходом I рода при температуре 68°C [1]. Этот переход сопровождается изменением типа электропроводности от полупроводниковой к металлической (скачек удельного электрического сопротивления составляет ~ 10<sup>4</sup> раз). Однако, срок службы оксиднованадиевых изделий, электронных и оптических элементов в частности, снижает явление «растрескивания» кристаллов VO<sub>2</sub>, которое обусловлено возникающими механическими напряжениями при фазовом переходе.

Исследования, выполненные в [2] позволяют утверждать, что одним из путей повышения срока эксплуатации оксиднованадиевых элементов является снижение размеров кристаллов VO<sub>2</sub> (менее сотен микрометров). Анализ существующих методов получения наноразмерных частиц, выполненный в [3,4,5], свидетельствует что наиболее эффективным методом получения наночастиц является конденсационный способ синтеза в жидкой фазе [6].

**Постановка задачи.** Целью работы является выбор исходных компонентов и определение условий для протекания наиболее благоприятной жидкофазной реакции в оксиднованадиевой системе путем компьютерного термодинамического моделирования с помощью программного комплекса «Селектор» (ПК «Селектор») [5, 6].

**Обоснование полученных результатов.** В данной работе в качестве сценария моделирования использовали минимизацию изобарно-изотермического потенциала Гиббса.

Выбор обусловлен возможностью практического воспроизведения условий моделирования при проведении экспериментальных исследований.

В данной работе была исследована система V-O-F-H-Na в виде растворов тетрафторида ванадия в присутствии щелочи NaOH. Средой для протекания химических реакций взаимодействия между выбранными компонентами была выбрана вода. При проведении расчетов учитывались все возможные соединения, которые включают исходные компоненты исследуемой системы, содержащиеся в базе ПК «Селектор».

Моделирование термодинамического равновесия системы осуществлялось для таких исходных количеств компонентов раствора: тетрафторида ванадия – 0,048 моль, воды – 55,5 моль, содержание щелочи в среде варьировали в диапазоне 0 – 2,5 моль, с шагом 0,05 моль.

Результаты расчета изменения концентраций основных компонентов, выполненного при значении температуры среды 20°C и давлении 0,1 МПа, представлены на рис.1. При этом мольные концентрации компонентов меньше 10<sup>-2</sup> моль/л в расчетах учитывались, но на графиках не приведены. На рисунке приведена также зависимость концентрации водородных ионов, изменяющаяся в диапазоне от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>-12</sup> моль/л. в зависимости от содержания щелочи в растворе. Изучаемая химическая система V-O-F-H-Na является многофазной гетерогенной термодинамической системой. Как показали результаты термодинамического моделирования система содержит три нейтральных составляющих: V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>2</sub>, VF<sub>4</sub>. Тетрафторид ванадия является исходным компонентом исследуемой системы, оксиды ванадия представляют собой продукты взаимодействия компонентов системы. Характер поведения приведенных на рис.1 функциональных зависимостей концентрации основных компонентов раствора определяется термодинамическим условием равновесия изучаемой системы при разных значениях pH. Как видно, полученные зависимости имеют ряд особенностей. Первая из них заключается в том, что скачек на кривой зависимости pH при значении содержания NaOH равном 1,6

моль, соответствует экстремуму концентрации диоксида ванадия в растворе. Вторая особенность заключается в том, что при pH больше 9 четырехвалентный ванадий переходит в трехвалентный, что подтверждается наличием среди составных частей систем оксида  $V_2O_3$ . В растворе присутствуют также ванадийсодержащие ионы, которые содержат ванадий в пятивалентном состоянии –  $HVO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ . Поведение приведенных зависимостей для сложных ионов пятивалентного ванадия,  $HVO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$ , а также нейтральных составляющих системы и их количественные соотношения соответствует известным экспериментальным данным [7], что свидетельствует о достоверности результатов моделирования.

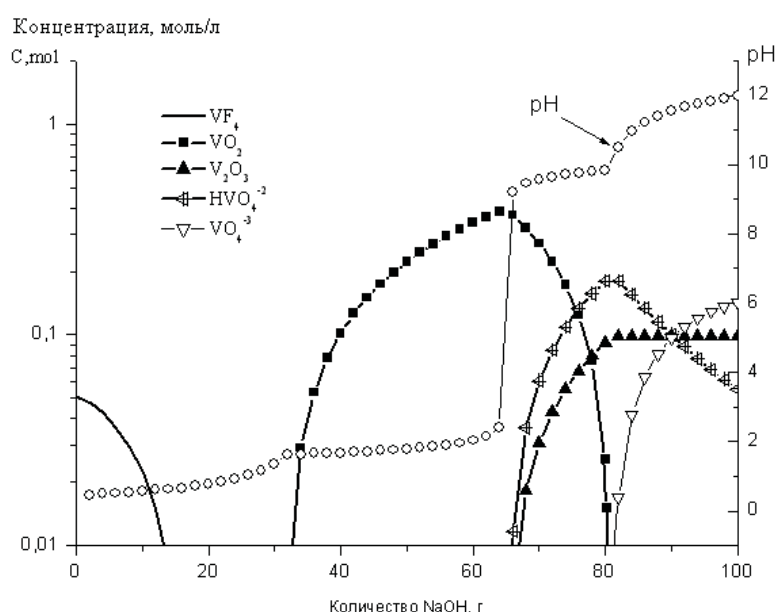


Рисунок 1 – Изменение концентрации основных компонентов системы V-O-F-H-Na и pH от количества щелочи. Температура 20°C.

Давление 0,1 МПа

Очевидно, в растворе, образованном растворением тетрафторида ванадия ( $VF_4$ ) в воде в присутствии натриевой щелочи (NaOH) протекает реакция конденсации и гидратации, которую можно описать следующим уравнением:



Согласно (1) продуктами реакции являются молекулы диоксида ванадия ( $VO_2$ ) и фторида натрия (NaF). NaF остается в растворе в растворенном виде, диоксид ванадия, напротив, не растворяется в воде. Уточнение продуктов реакции (1) и возможных других путей про-

текания реакции в системе V-O-F-H-Na может быть сделано путем дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

В системе V-O-F-H-Na было также выполнено термодинамическое компьютерное моделирование зависимости содержания  $VO_2$  в растворе при разных температурах. Результаты таких расчетов свидетельствуют о том, что существенных изменений содержания диоксида ванадия в растворе в диапазоне 20 - 100°C не наблюдается.

**Выводы.** Выполнено компьютерное моделирование фазообразования в водном растворе системы V-O-F-H-Na с использованием программного комплекса «Селектор» путем минимизации термодинамического потенциала Гиббса. Термодинамические исследования показали, что в системе V-O-F-H-Na диоксид ванадия может быть получен при температуре 20°C при содержании щелочи 25-80г/л. Приведена возможная химическая реакция, описывающая полученные результаты расчетов с использованием составных частей исследуемой системы, что свидетельствует о возможности практического получения диоксида ванадия в системе V-O-F-H-Na.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. - Л.:Наука, 1979.–183 с.
2. Івон О.І. Склокерамічні матеріали на основі компонента з фазовим переходом метал – напівпровідник: Автореф. дис. д-ра ф.-м. н: 01.04.07 / Дніпроп. нац. ун-т. 2008, – 38 с.
3. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов- М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.
4. Скороход В.В., Уварова І.В., Рагуля А.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с.
5. Черненко И.М., Мысов О.П., Олейник О.Ю. Компьютерное моделирование термодинамического равновесия в средах V-O-H-Na. V-O-H-S // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. - № 3. С. 207-211.
6. Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: Дис. д.-ра. геол.-мин. наук. – Иркутск: ИрГТУ.2007. – 385 с.
7. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я Безруков. – М.: Наука, 1981. – 216 с.

Получено 21.01.2011г.