



БОЛЬШИЕ ВЫЗОВЫ

ВСЕРОССИЙСКИЙ КОНКУРС
НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЕКТОВ



Региональный трек
Всероссийского конкурса
научно-технологических проектов

«БОЛЬШИЕ ВЫЗОВЫ»

направление

Новые материалы

название работы

**Получение и изучение новых
антипиренов, модифицированных
нано-TiO₂·nH₂O**

участник(и)

Ужахова Раяна Люрехановна

#большиевызовы
#МГК

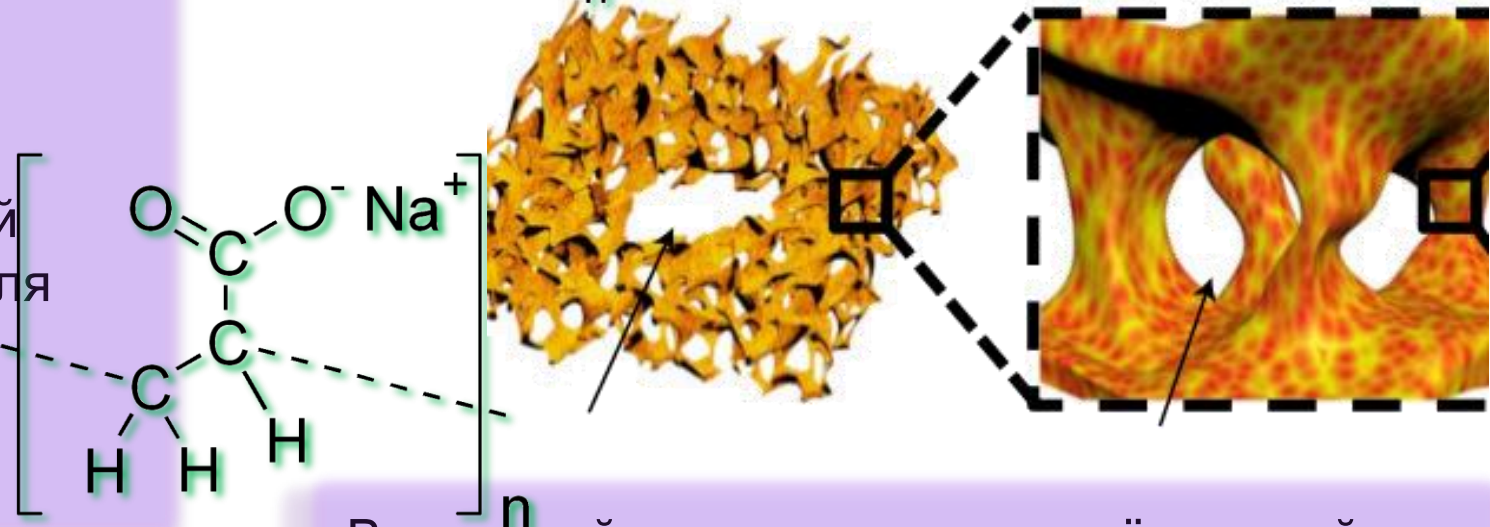
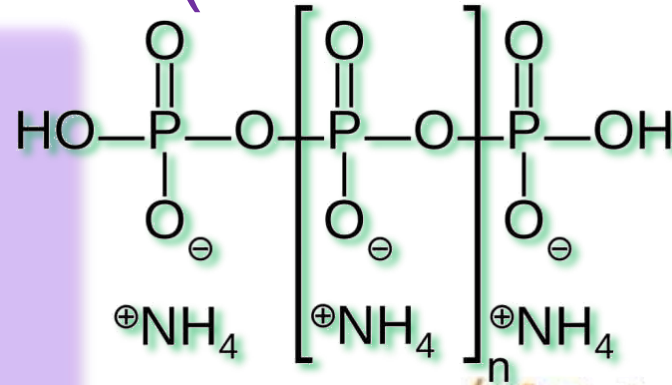
mgk.olimpiada.ru

г. Москва
2021

Как действует гидрогель (в качестве антипирена)

Основные применяемые сейчас экологически безопасные антипирены:

- неорганический полианионный гидрогель полифосфата аммония (ПФА; рабочий диапазон концентраций 1–10 г/л);
- органический полианионный гидрогель полиакрилата натрия (согласно протоколам испытаний МЧС, оптимальная массовая доля 0.8%; для подачи необходимы дорогостоящие импортные распылители);



Вода, «пойманная» в клетки трёхмерной гидрогелевой матрицы, гораздо дольше не испаряется под действием наступающего пламени; полифосфаты также проявляют значительный эндотермический эффект в этих условиях

Изучаю один из имеющихся аналогов



Мотивация работы

- Используемые сейчас полианионные антипирены неоптимальны по своим реологическим свойствам для применения на ООПТ
- Можно предположить перспективность применения полититанатных антипиренов (которые к тому же под действием надвигающегося пламени образуют огнестойкую титаноксидную наноплёнку).

Однако проверить это практически никто не пробовал.

Потенциальные потребители: малые группы тушения, работающие на ООПТ, в самой ближайшей перспективе – ДЛП ЦР, ДОП МГУ и ДПК Красногорска. Отзыв от последней организации приведён в конце

Научная новизна работы обусловлена тем, что ранее не было изучено взаимное влияние двух дисперсных систем:

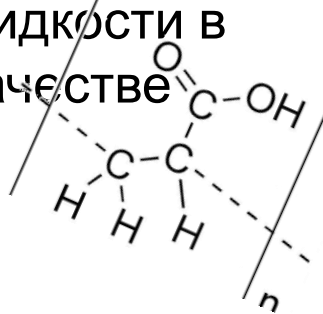
Гидрозоль оксида-пероксида титана

(коагуляция наночастиц ингибируется пероксокомплексами Ti(IV): жидкая дисперсионная среда + твёрдые наночастицы дисперсной фазы (планарные размеры частиц 80–230 нм, перепад высот до 10 нм; энергия несобственного межзонного электронного перехода ~2 эВ)

*Приведена формула полиакриловой кислоты, поскольку в пероксодержащей реакционной смеси содержится скорее она

Гидрогель полиакрилата натрия

(трёхмерная сетка из полианионов в качестве дисперсионной среды + «капли» жидкости в клетках этой трёхмерной сетки в качестве дисперсной фазы)



Гибридная коллоидная система: планарные размеры частиц дисперсной фазы **???**, перепад высот **???**; энергия несобственного межзонного электронного перехода **???**

Беспероксидный гидрогель TiO₂-полиакрилат был изучен, в т.ч. методом СЗМ, напр. авторами Wan, T., Feng, F., & Wang, Y. (2006). Effects of postthermal treatment and UV irradiation on the structure of titania-polyacrylate nanocomposites. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 13(4), 372–379



Цель

Получение и изучение нового класса огнетушащих и огнезащитных титанатных наноматериалов и эффективности их практического применения

Задачи

1. Провести синтез серий образцов:
 - гидрогелей полтитаната аммония, эквимольных по аммиаку растворам ПФА с массовой концентрацией 1 г/л и 10 г/л («эквив. 1 г/л ПФА» и «эквив. 10 г/л ПФА», соответственно)
 - гидрогелей полтитаната аммония с 0.8%-ным полиакрилатом натрия
 - гидрогелей полтитаната аммония с 0.8%-ным полиакрилатом натрия и 18%-ным H_2O_2
2. Изучить для полученных образцов энергию межзонных электронных переходов и микроморфологию (методом сканирующей зондовой микроскопии).
3. Сопоставить характеристики гидрозоля оксида-пероксида Ti(IV) и его смеси с гидрогелем полиакрилата натрия и сделать вывод о взаимном влиянии данных коллоидов
4. Сопоставить огнетушащие и огнезащитные свойства полученных образцов с двумя основными коммерческими аналогами (полиакрилатом натрия и полифосфатом аммония).
5. Проанализировав полученные данные и сделав выводы, наметить перспективы.

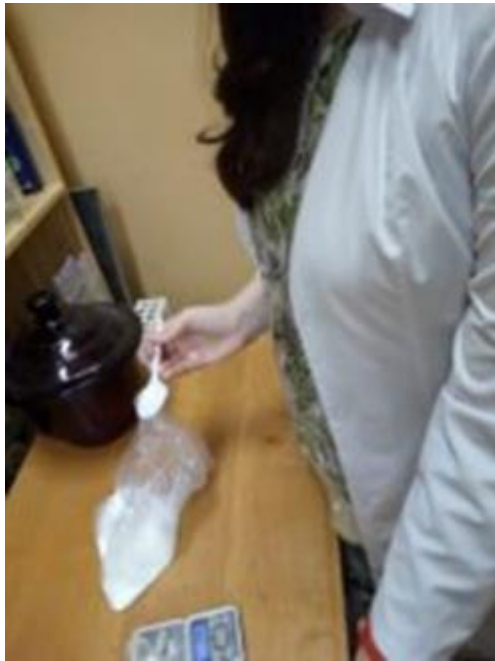


Дорожная карта проекта

Даты	Краткая характеристика этапа
25.05.20	Проект задуман, презентован в Тимсе детям с вышки на экостанции в «Журавлиной родине»
Начало июня 2020 г.	Проведён анализ лит. данных, найден консультант; выбраны составы-прототипы, произведены расчёты, проведены пробные синтезы с полиакрилатом натрия
12.06.20	Проведены огневые испытания (на пожарной станции в Нахабино) составов с полиакрилатом натрия
Конец июня 2020 г.	Проанализированы результаты испытаний;; часть составов изучены методом СЗМ в ЦКП МИСиС; проведены сравнительные испытания наших составов и ПФА
сентябрь-октябрь 2020 г.	Получены и изучены серии образцов, начато оформление работы
ноябрь-декабрь 2020 г.	Работа представлена на XII Городском Экофоруме МДЮЦ ЭКТ (лауреат) и конференции НИТУ МИСиС «Создаём будущее вместе» (призёр секции «Материаловедение»); получено согласие на публикацию в журнале СУНЦ МГУ «Потенциал» (начато оформление статьи)
наст.вр.	продолжается получение и оформление новых результатов

Работа отправлена на конкурс «ЮИОС 2021» (как лауреат городского этапа)

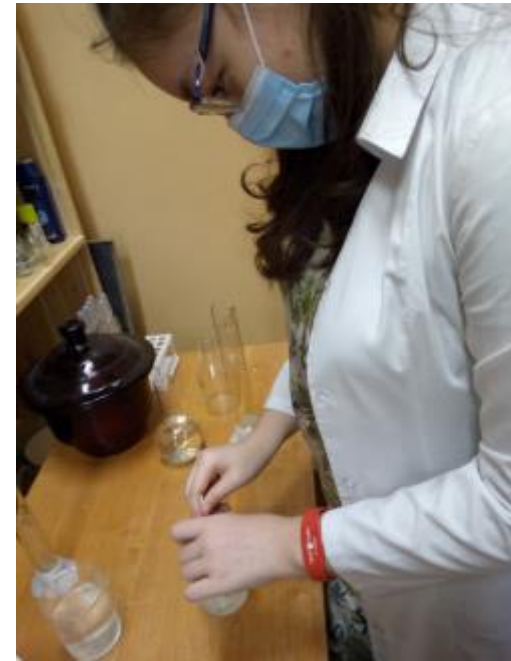
Получение полиакрилатного гидрогеля



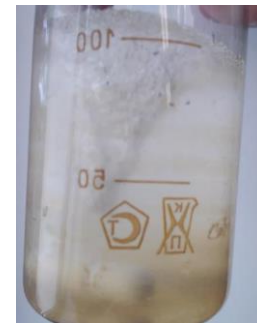
а



б



в



г

а – взвешиваю 0.80 г полиакрилата натрия

б – отмеряю 100 мл воды

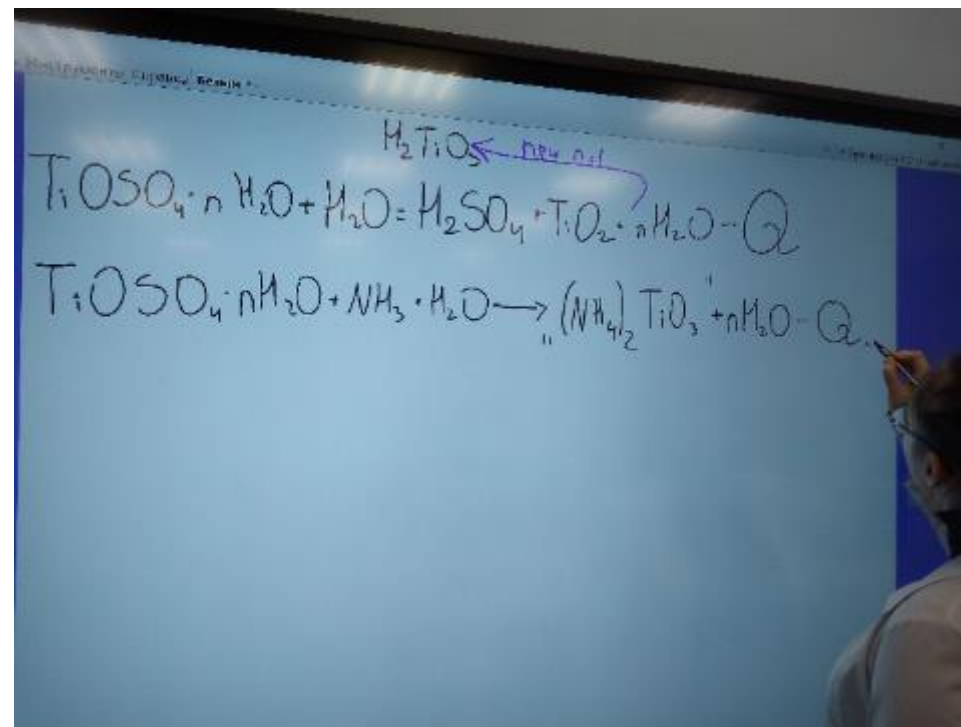
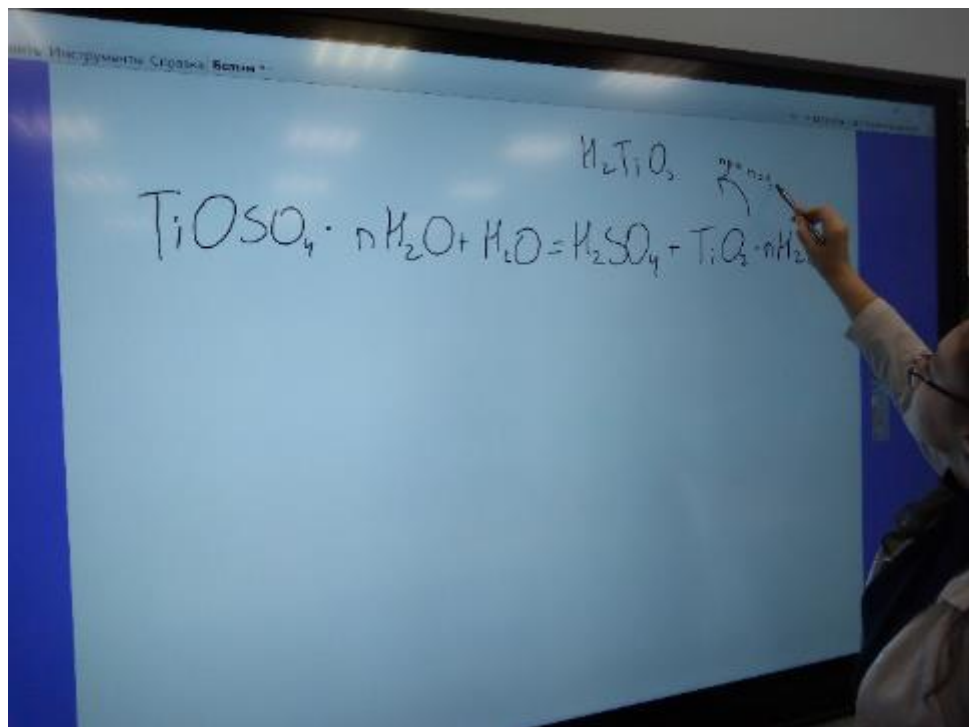
в – перемешиваю полиакрилат натрия с водой

г – полученный гидрогель

Получение полифосфатного гидрогеля



Схемы основных реакций

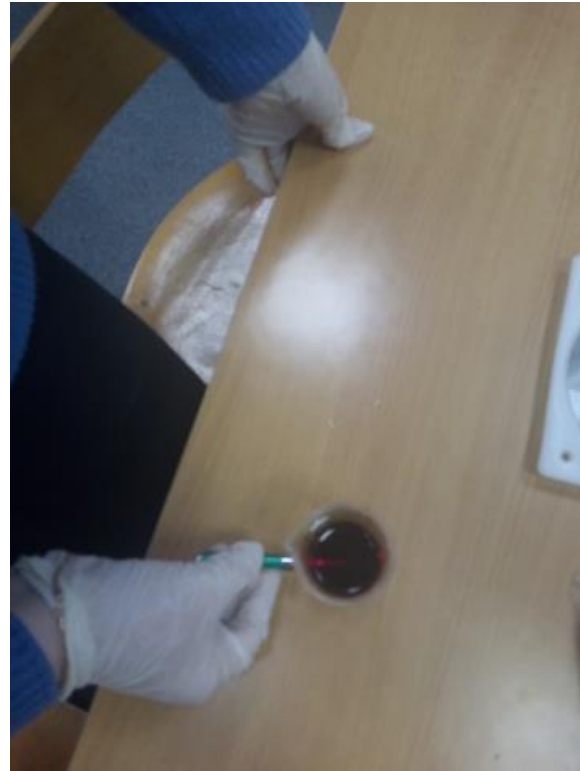


Метод синтеза – разновидность гидротермального, однако отличается тем, что не требует внешнего подогрева реакционной смеси; основной процесс – гидролиз сольвата сульфата титанила до полтитановых кислот либо до нано-TiO₂ (конечный продукт при невысоких температурах); эффективность применения крайне устойчивых пероксокомплексов Ti(IV) в качестве «capping-агента» была показана чуть ранее в [Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Kuzmicheva G.M. et al. Introduction of peroxy groups into titania: preparation, characterization and properties of the new peroxy-containing phase // CrystEngComm., 2015, 17, 7113–7123]

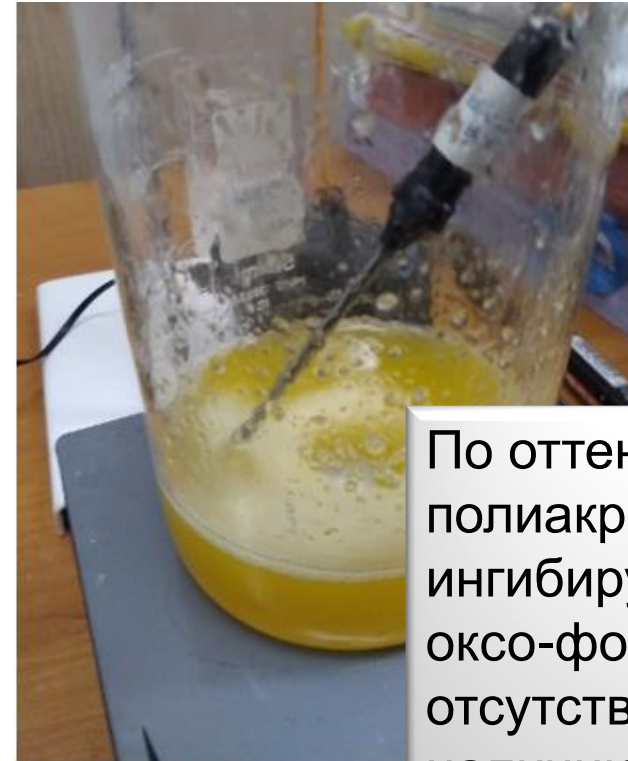
Получение полтитанатного пероксо-стабилизированного гидрозоля



Взвешиваю сольват сульфата титанила



Проверяю наличие эффекта Тиндаля



По оттенку видно, что полиакрилат-ионы ингибируют гидролиз оксо-форм $Ti(IV)$; а по отсутствию вязкости и наличию эффекта Тиндаля можно сделать вывод о том, что оксо-и/или пероксо-формы $Ti(IV)$ «наноструктурируют» гидрогель»

Измерение кислотности датчиком рН (с одновременной термометрией соответствующим датчиком)



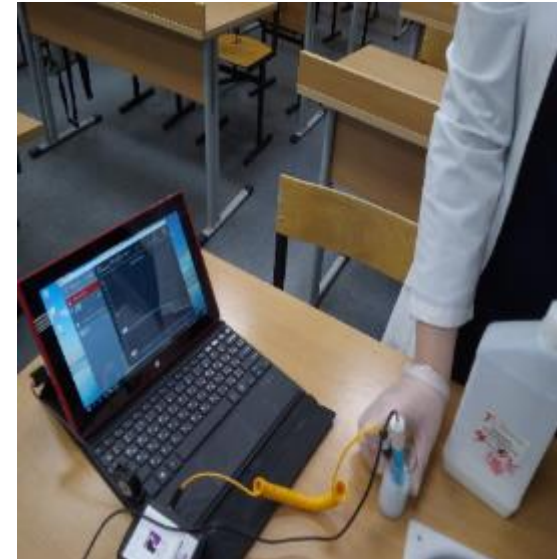
Подготовка к измерению



Калибровка рН-метра



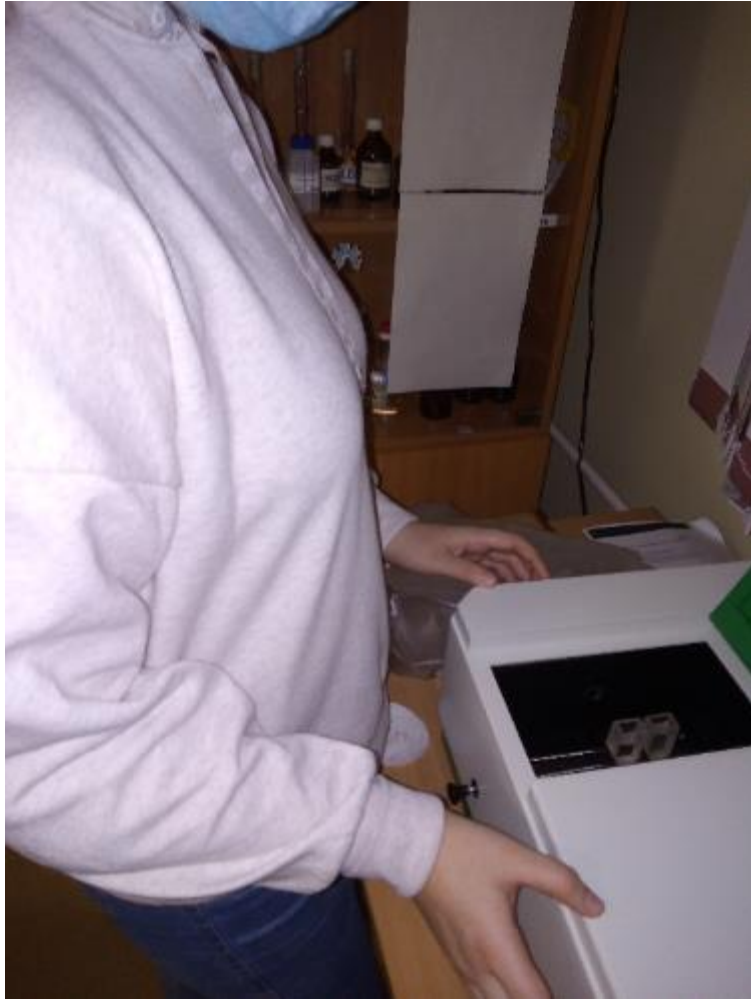
Промывание датчика и термометра



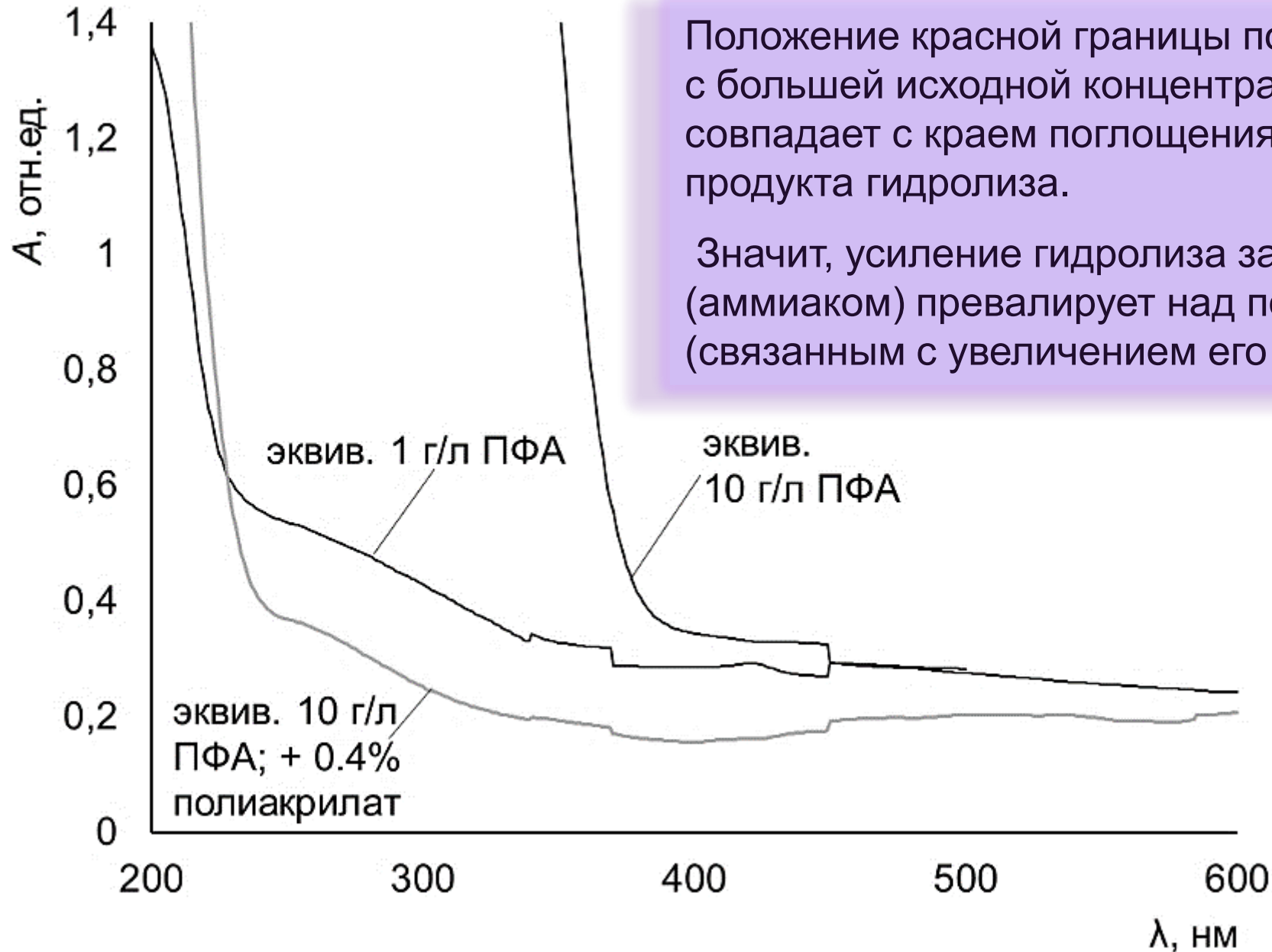
Измерение рН жидкой фазы разных составов



Запись электронных спектров поглощения



Электронные спектры поглощения

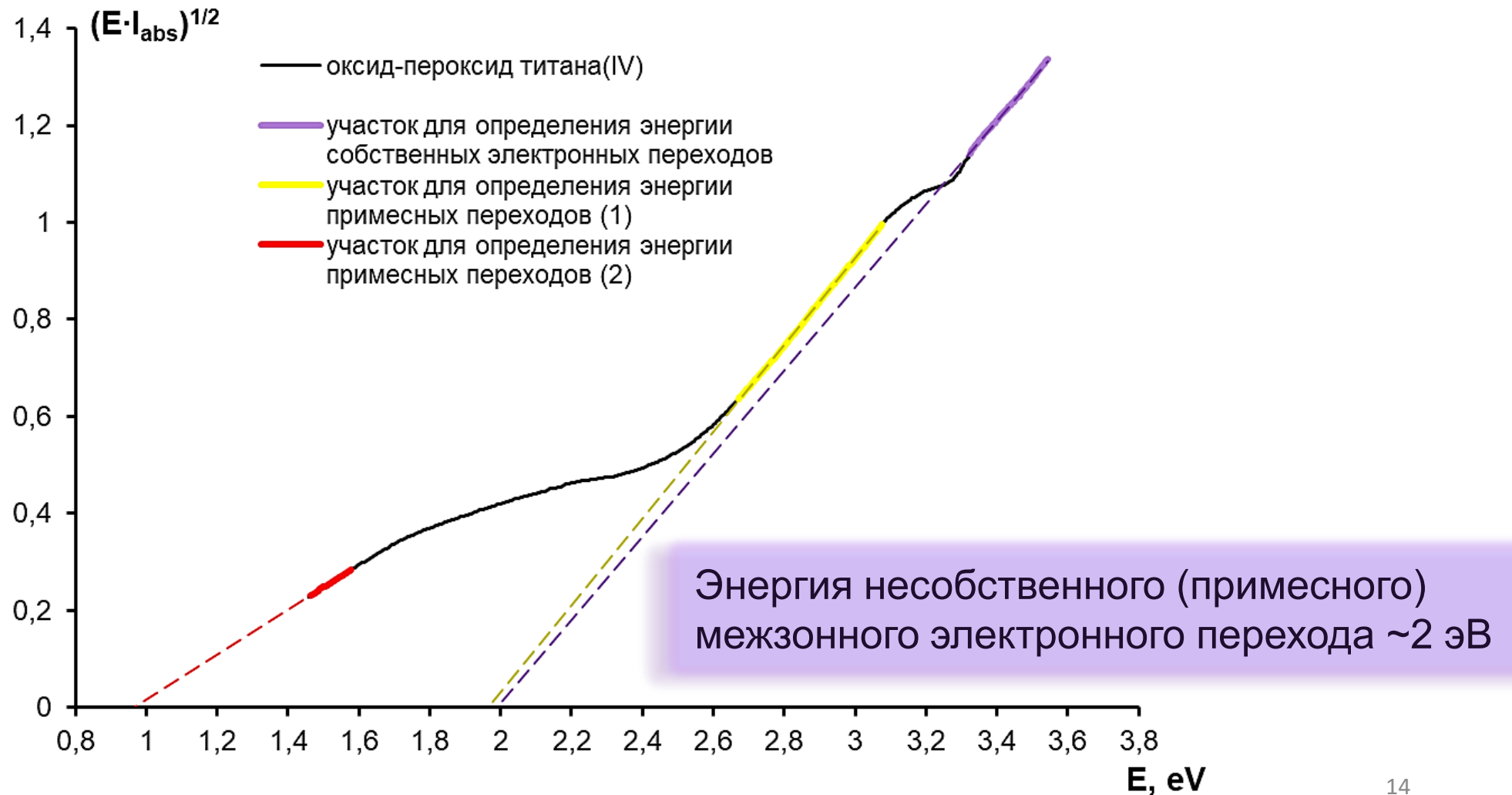


Положение красной границы поглощения в спектре суспензии с большей исходной концентрацией реагентов (около 390 нм) совпадает с краем поглощения нано- TiO_2 – конечного продукта гидролиза.

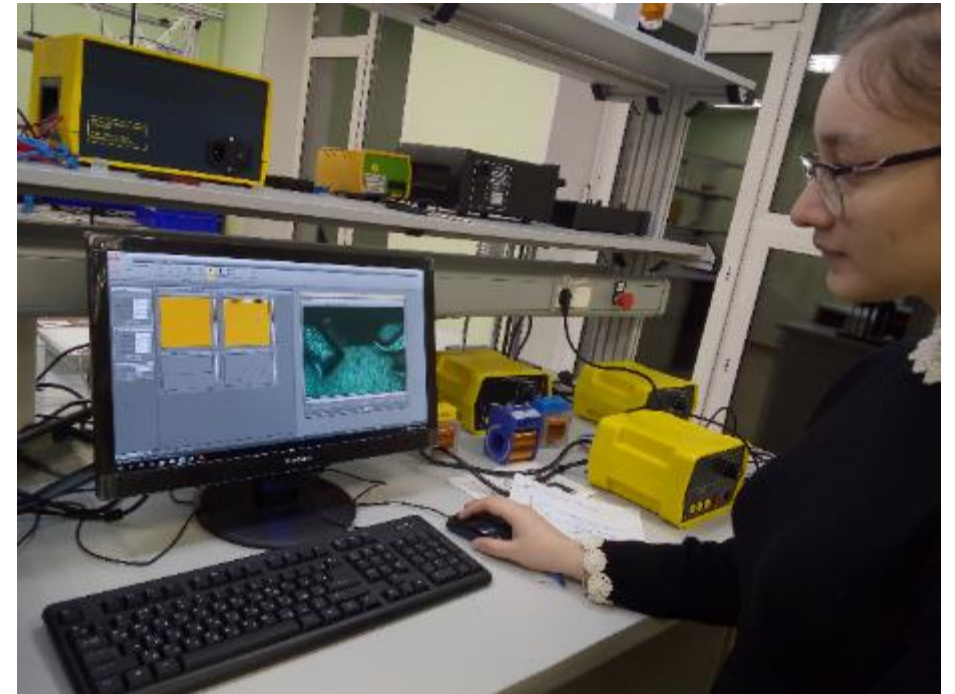
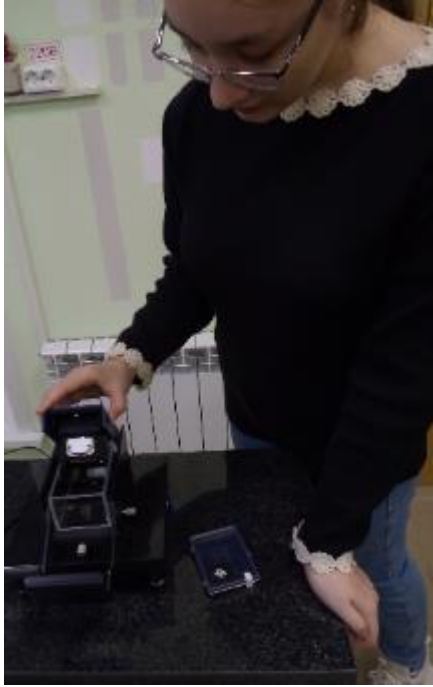
Значит, усиление гидролиза за счёт повышения pH (аммиаком) превалирует над подавлением гидролиза TiOSO_4 (связанным с увеличением его исходной концентрации)

...А полиакрилат-ионы, видимо, наоборот резко подавляют реакцию (возможно, сополимеризуясь с цепочечными оксо-формами титана(IV))

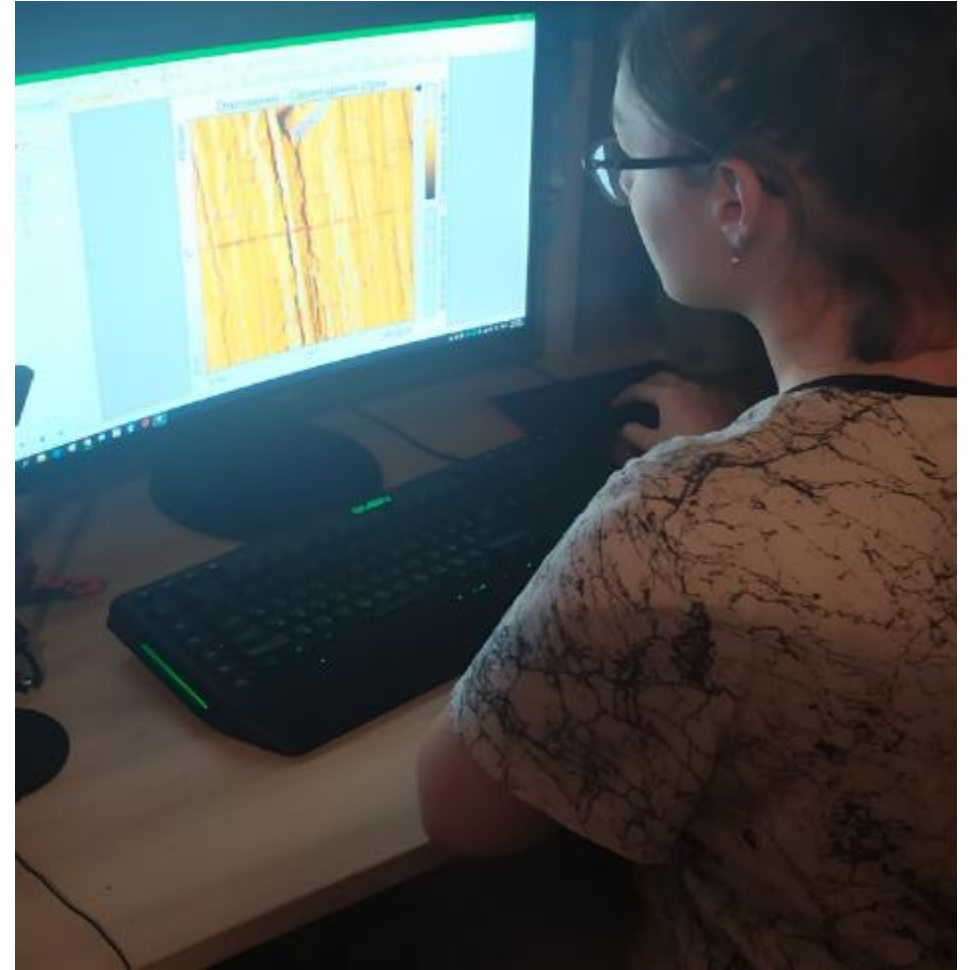
Обработка данных электронной спектроскопии поглощения (на примере пероксо-стабилизированного образца с содержанием полтитанатов, эквивалентным 10 г/л ПФА)

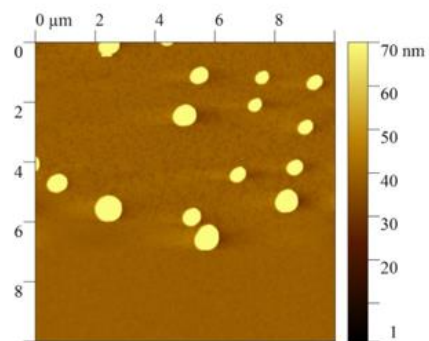
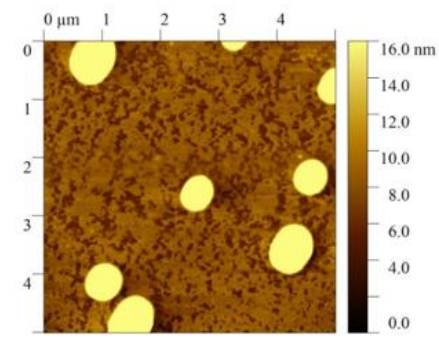
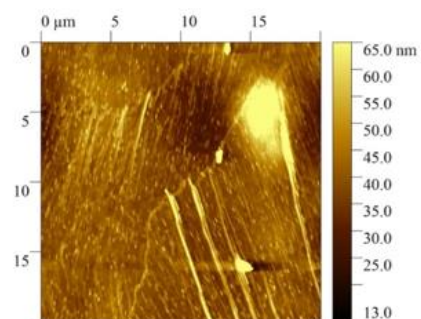
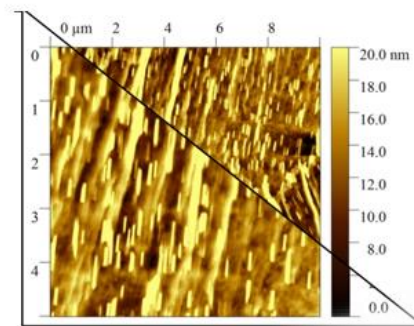
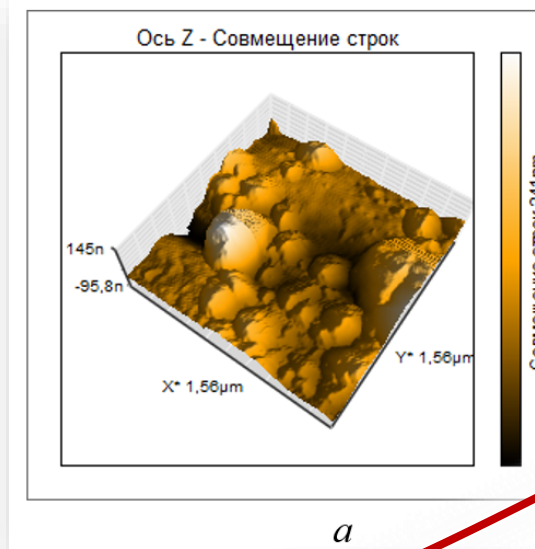
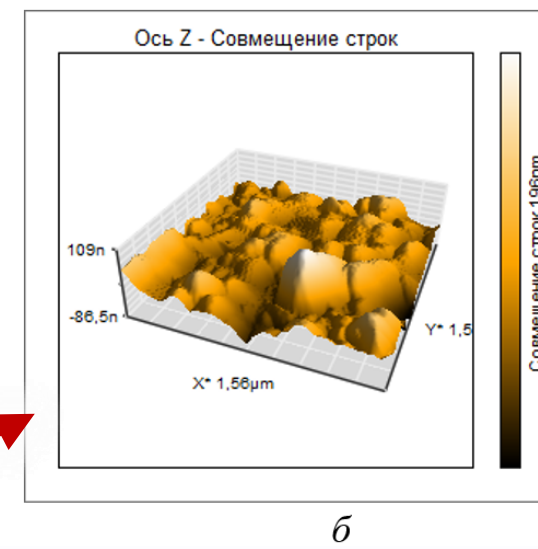


Учусь работать на сканирующем зондовом микроскопе Nanosurf (Phywe Compact)



Сканирую образец и промеряю полученную микрофотографию



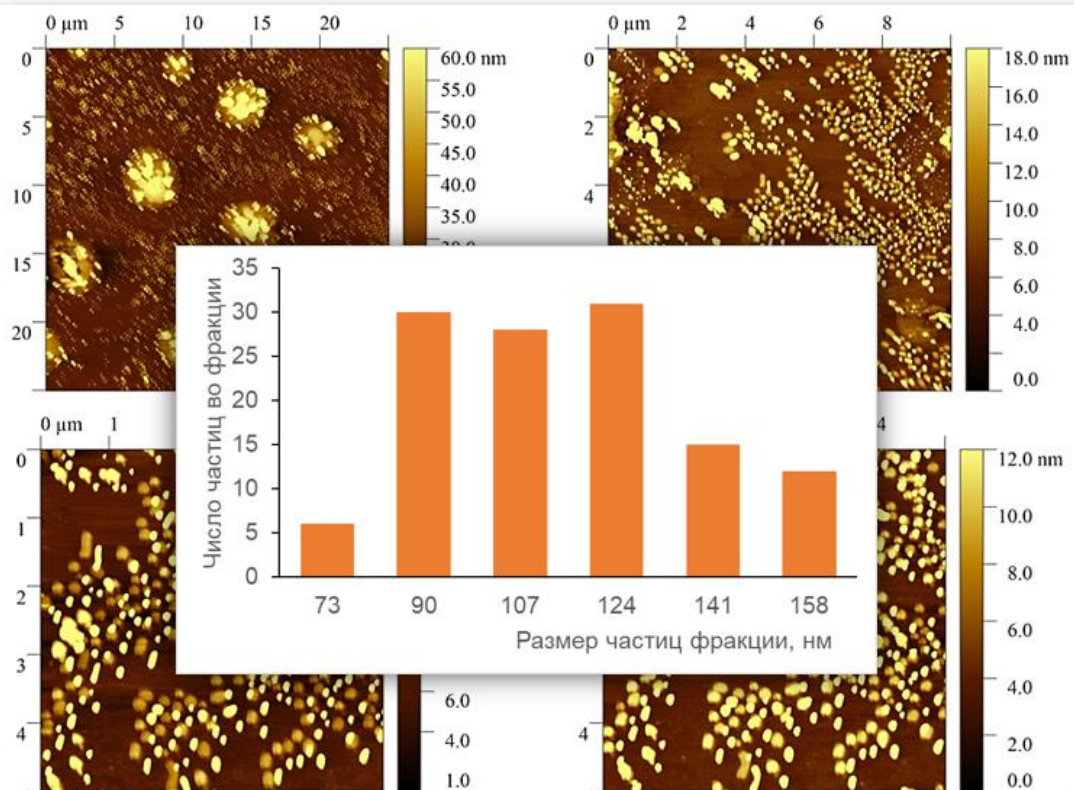
*a**б**в**г**a**б*

После воздействия огня в упор частицы укрупняются в ~3.5 раза

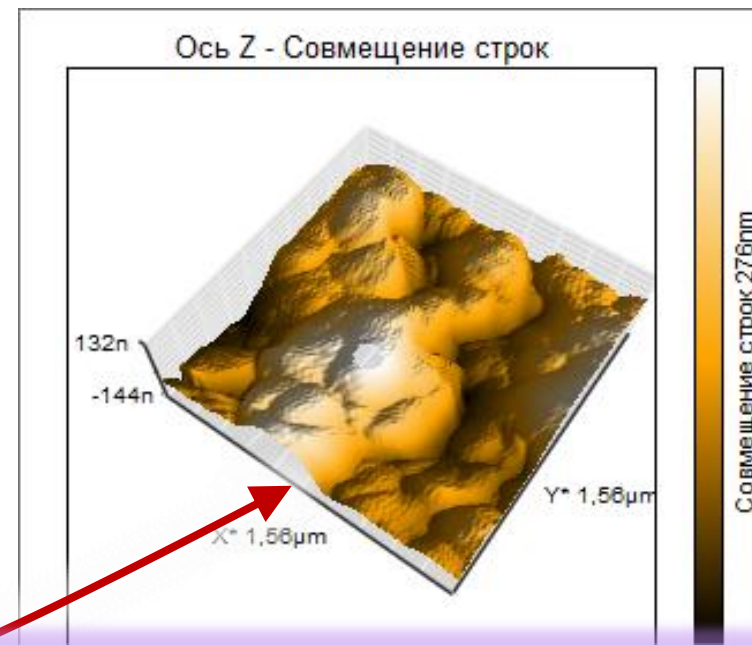
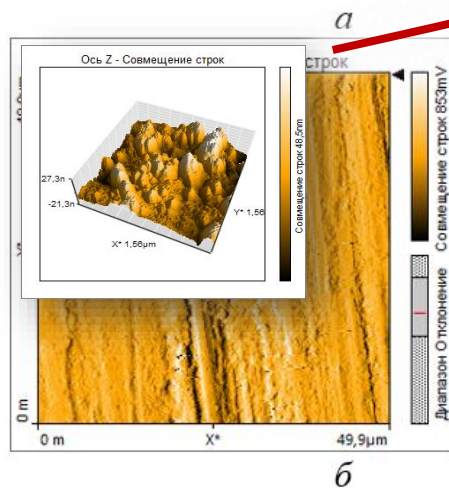
Изображения характерного участка плёнки из образца «эквив. 1 г/л ПФА» (а, б) и «эквив. 10 г/л ПФА» (в, г) через неделю хранения (МИСиС)



Данные СЗМ: полтитанат аммония + полиакрилат натрия

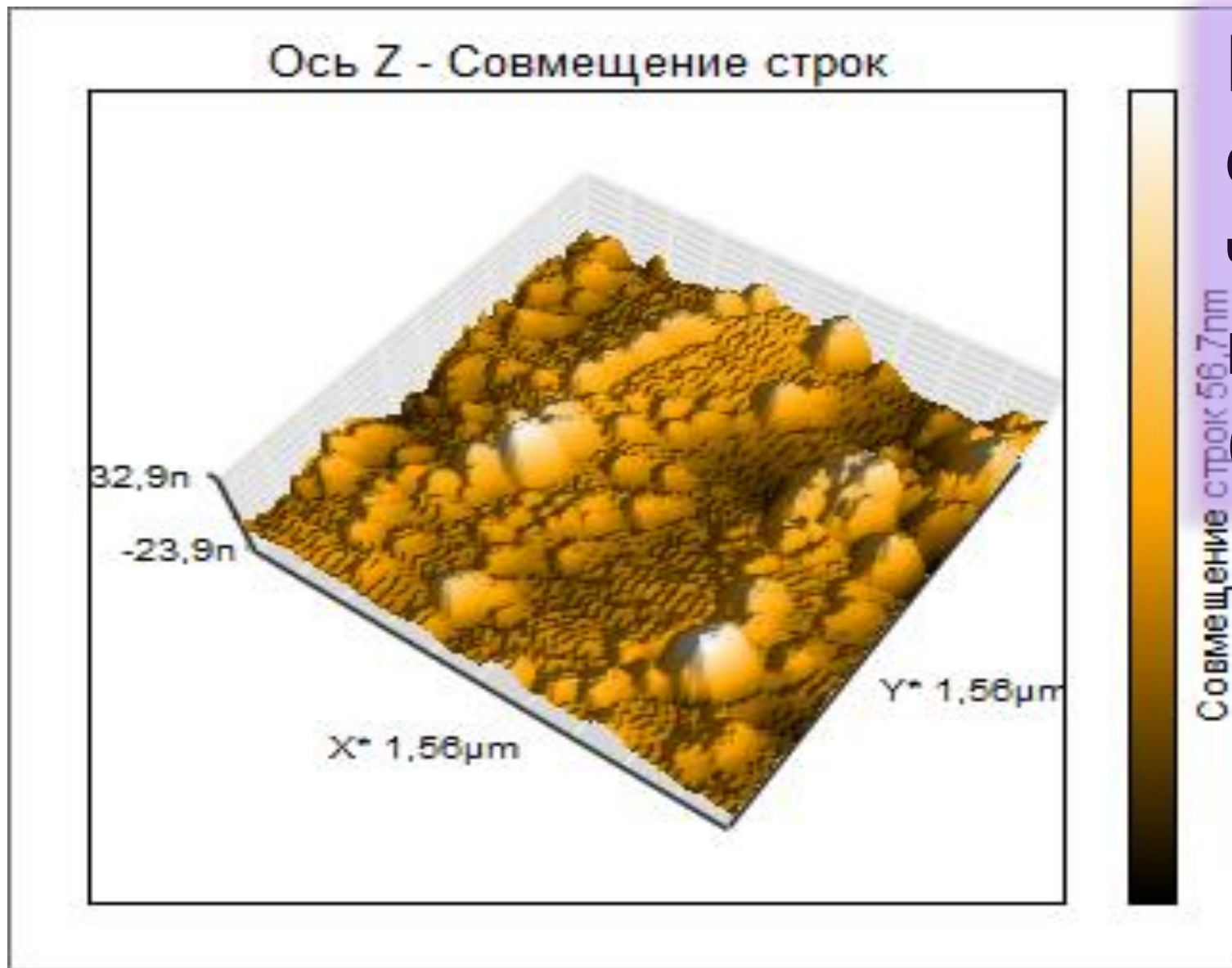


«полтитанат аммония, эквив. 10 г/л ПФА» + 0.8%-ный полиакрилат натрия гидрогеля; сканы сделаны в МИСиС (а) и в школе (б)



После воздействия огня в упор частицы укрупняются в ~2.8 раз

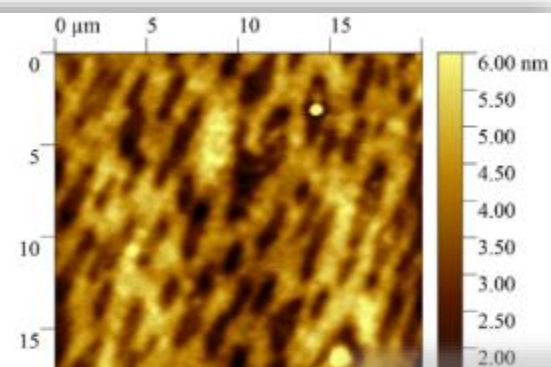
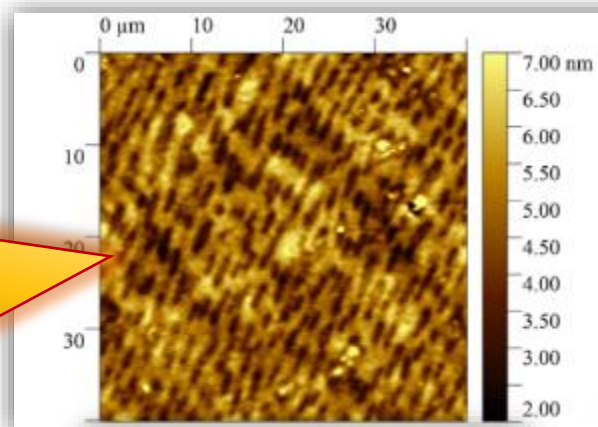
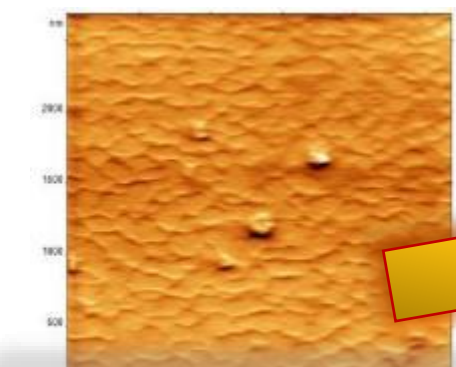




После воздействия
огня в упор
частицы остаются
наноразмерными
(не агломерируют)

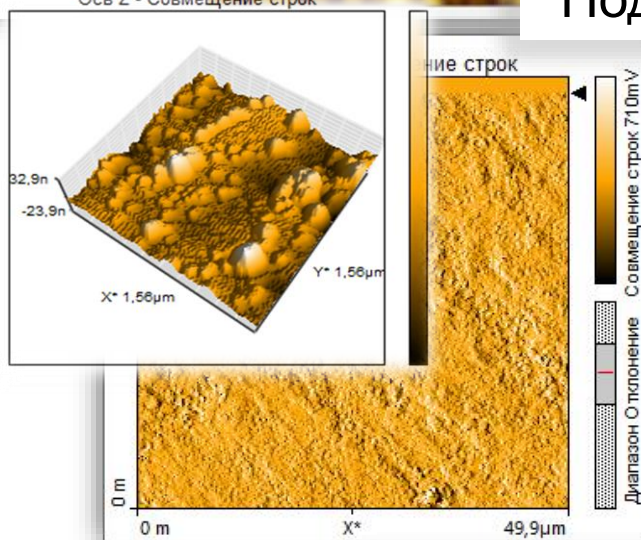
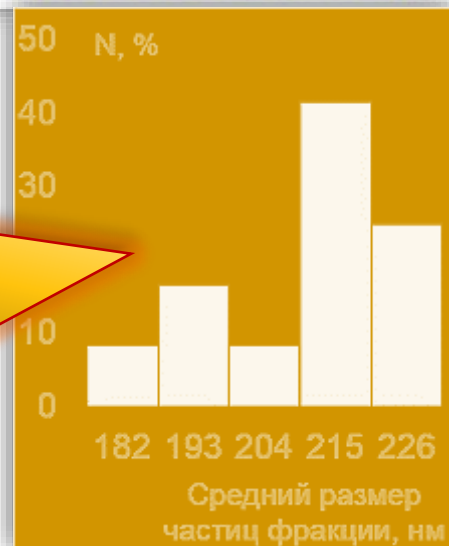
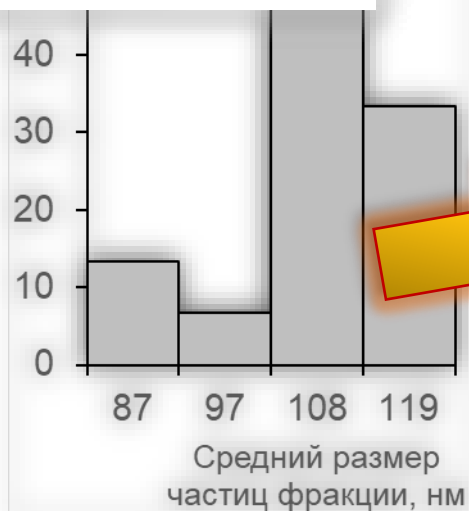


Самый интересный пример данных СЗМ: влияние введения полиакрилата на размеры частиц пероксо-стабилизированного полтитанатного гидрозоля

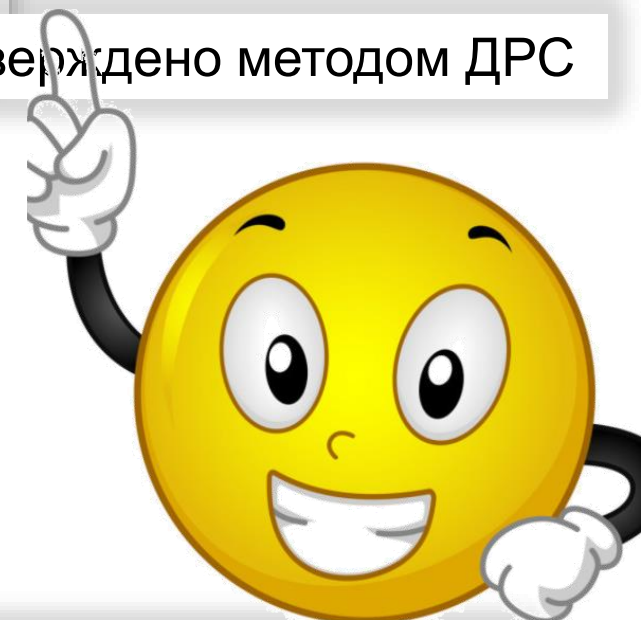


Получилось «среднее» между сеткой полиакрилатного гидрогеля и титанпероксидным гидрозодем (нано-)

Без полиакрилата



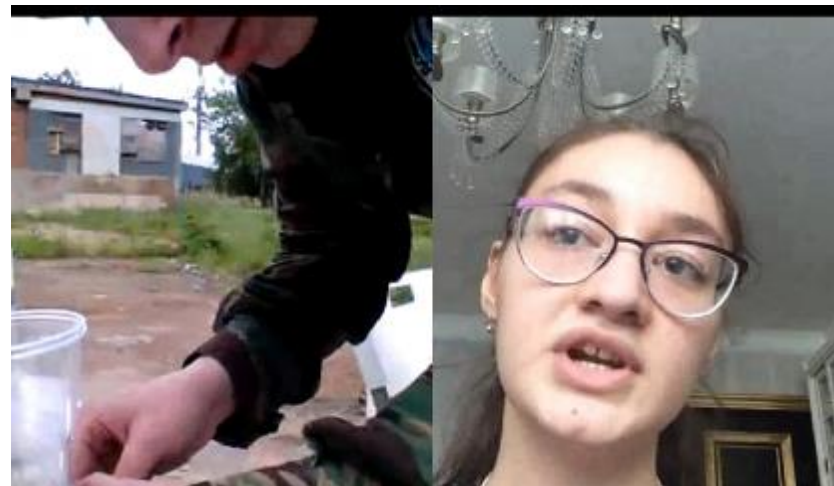
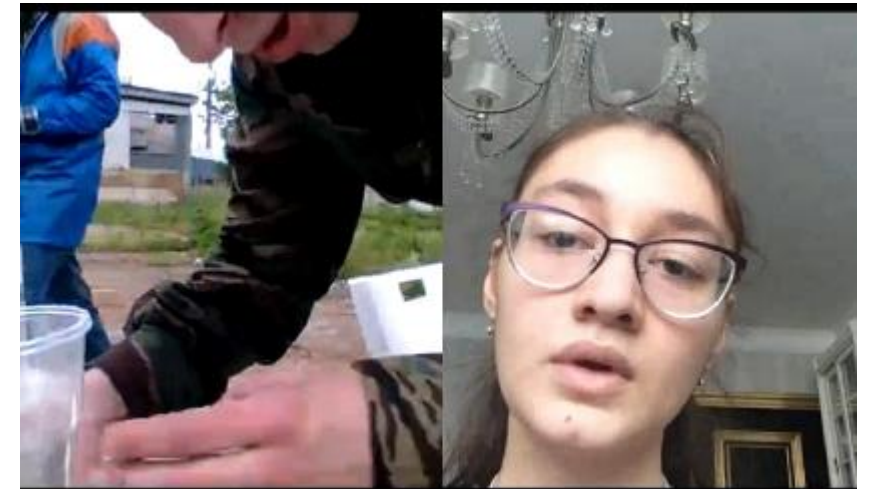
*Подтверждено методом ДРС



(NanoSurf, сканировали в школе)

Введение полиакрилат-ионов не изменило перепад высот (среднеквадратическую шероховатость), но привело к увеличению планарных размеров частиц в 2–2.5 раза*

Диктую заранее рассчитанные мной массы реагентов для синтеза титансодержащих составов в полевых условиях (при испытании на пожарной станции в Нахабино)



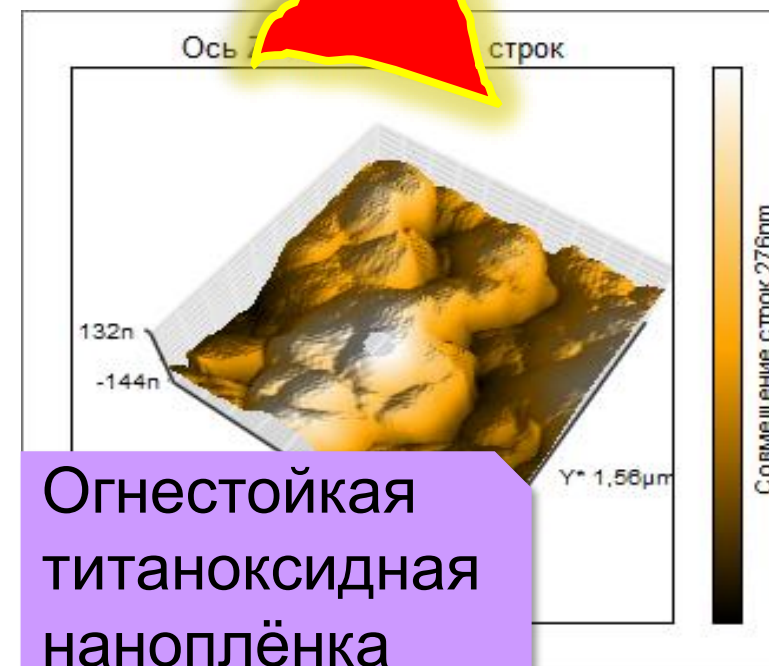
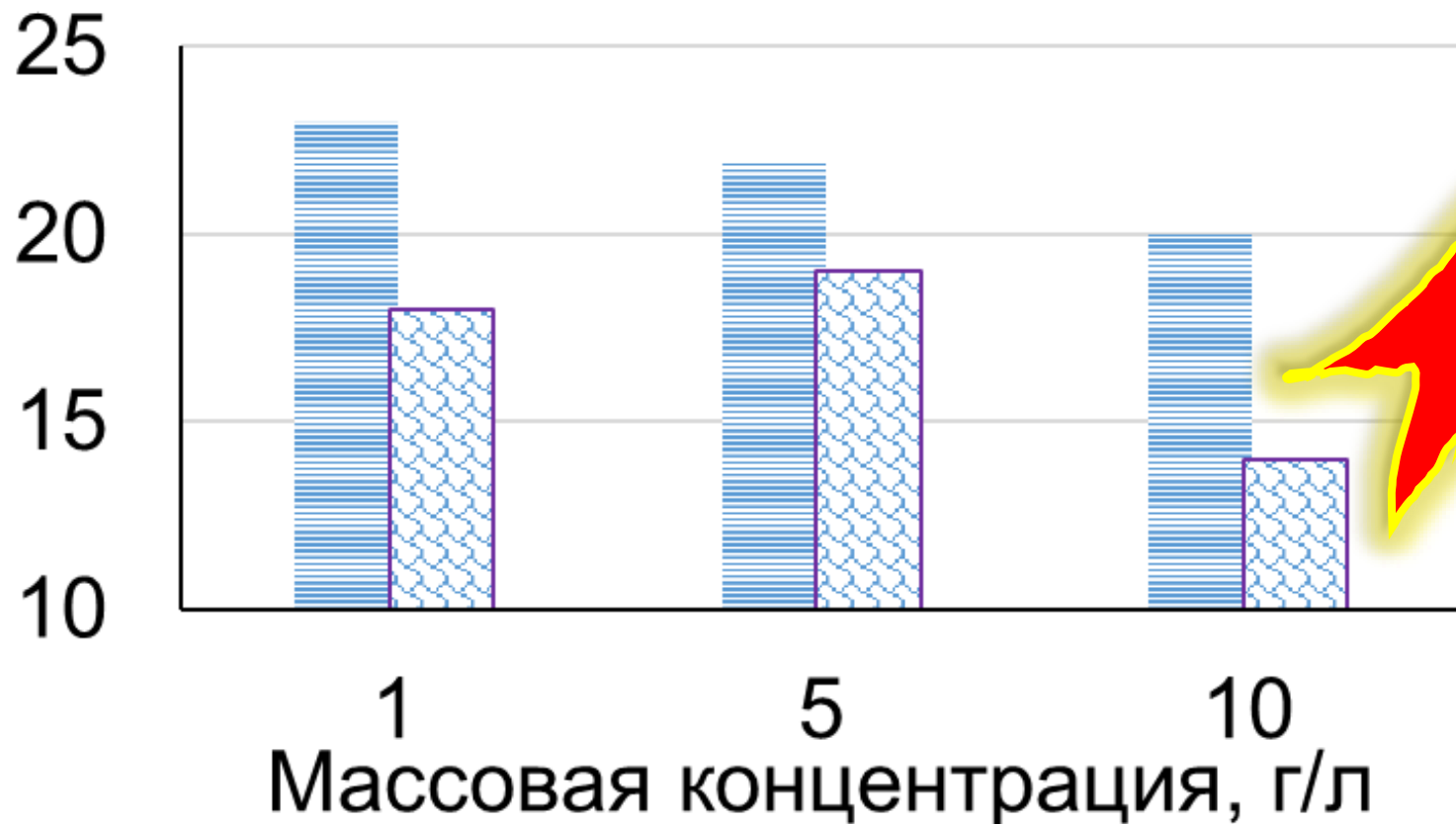
Сопоставление огнетушащей способности наших полититанатных составов (ПТА) и полифосфата аммония

Результаты огневых испытаний

<https://yadi.sk/d/4qYROmG3ObEWBw>

Число тактов

ПФА ПТА



Результаты испытаний
огнезащитных свойств

<https://yadi.sk/i/5HLkPeGN8LH7jQ>



Огнестойкая
титаноксидная
наноплёнка

Примерная смета

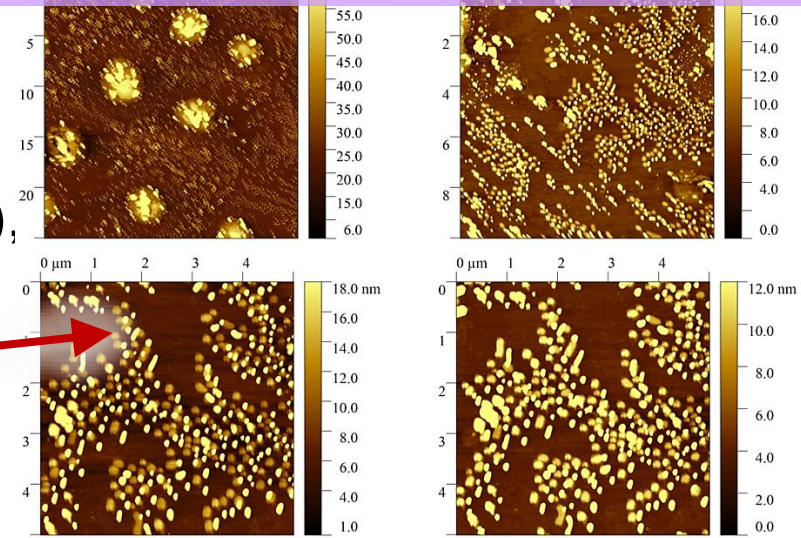
Реагент	Стоимость	Цена (в расчёте на 10 л готового состава)
$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (technical)	260 р./кг	52 р.
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31 р./уп. (0.9 кг)	31 р.
Navisap	148 р./кг	14 р.
Итого		97 р.

Выводы

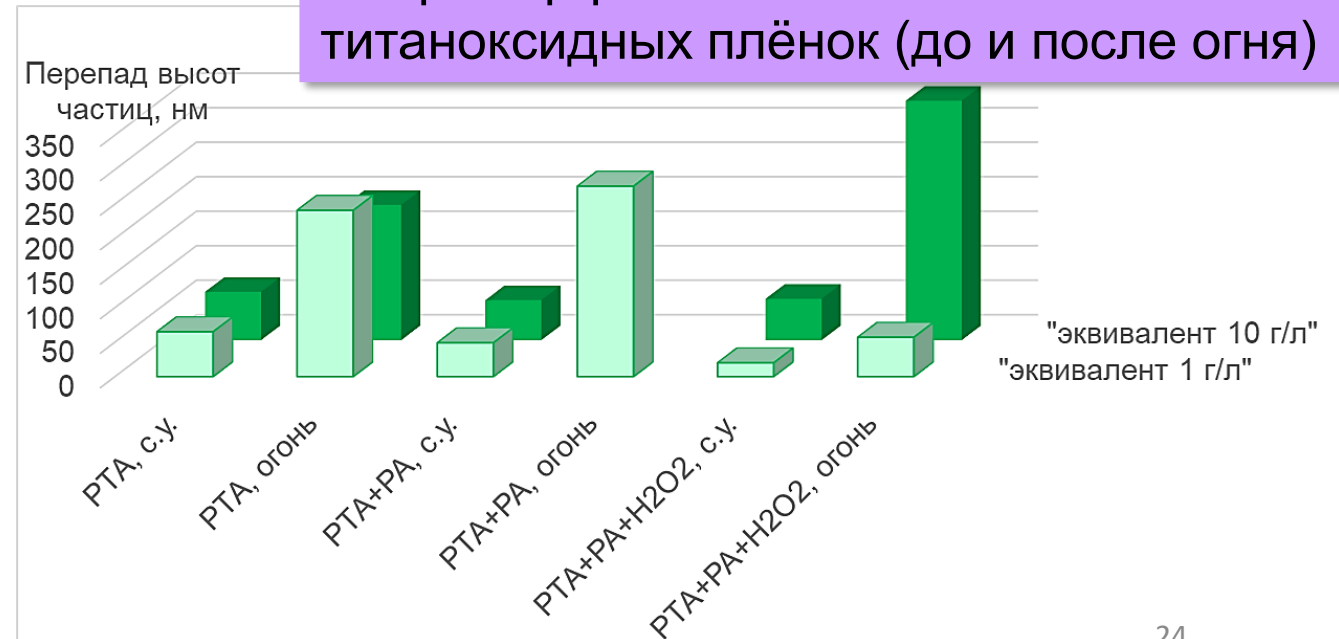
Видео по ссылкам <https://yadi.sk/i/Q1HJ8zEt86o1g> и <https://yadi.sk/d/qKpt8aJ3fjEzqw>

С т.зр. практического применения для борьбы с лесными пожарами оптимальным, по результатам огневых испытаний (проведены к.х.н. Л.Н. Оболенской и к.б.н. А.В. Абдуллатыповым), оказался гидрогель полтитаната аммония с содержанием NH_4^+ , эквивалентным 10 г/л ПФА:

- имеет нейтральный рН (~6.5)
- защищает поверхность от прямого воздействия пламени горелки в течение, по крайней мере, 2 мин
- при использовании для активного пожаротушения позволяет уменьшить число тактов боя из РЛО «Ермак» на ~25%
- заведомо нетоксичен
- может храниться длительное время
- по данным электронной спектроскопии поглощения, близок к диоксиду титана (ширина запрещённой зоны ~3.2 эВ)



Микроморфология огнестойких титаноксидных плёнок (до и после огня)



Основное с т.зр. фундаментальных исследований

Выводы

было изучено взаимное влияние двух дисперсных систем:

Гидрозоль оксида-пероксида титана

Гидрогель полиакрилата натрия

Гибридная коллоидная система: планарные размеры частиц дисперсной фазы **1.0–1.6 мкм**, перепад высот **до 8 нм**; энергия несобственного межзонного электронного перехода **~1.7 эВ**

Под действием пламени почти любые наночастицы, превращаясь в титаноксидные, агрегируют - укрупняются в ~3.5 раз. И только размеры наночастиц в составе "полититанат аммония (~1 г/л ПФА) – полиакрилат натрия – пероксокомплексы Ti(IV)" практически не изменяются

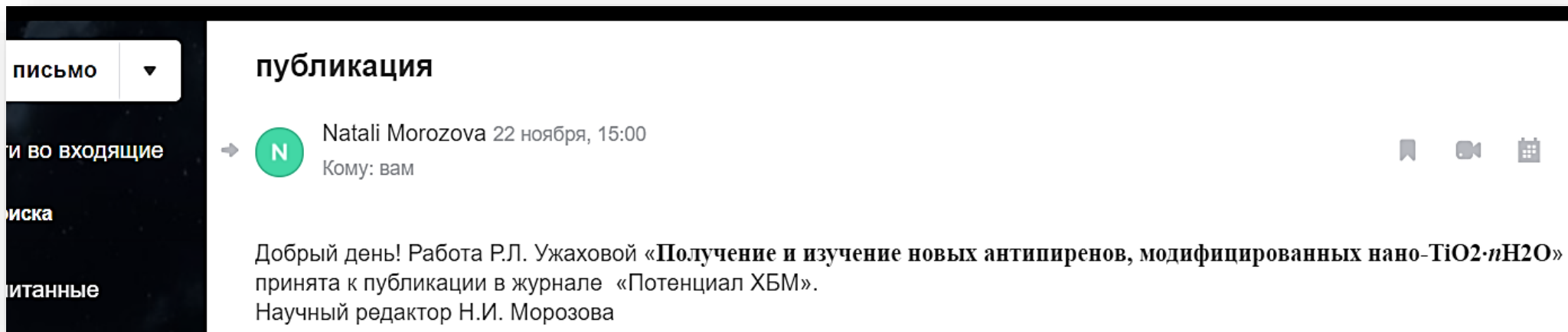
Через РЛО подаём пероксо-стабилизированный гидрозоль

термолиз O_2^{2-}

На защищаемой поверхности формируется наноплёнка TiO_2

Перспективы

- Охарактеризовать полученные составы методами электронной спектроскопии диффузного отражения, просвечивающей электронной микроскопии и т.д.;
- прецизионными измерениями (прежде всего, методом дифференциально-сканирующей калориметрии) и расчётами подтвердить или опровергнуть пригодность для применения в борьбе с пожарами пероксо-стабилизированного нано-антипирена (наиболее интересного с фундаментально-научной т.зр.)
- «пройти» весь диапазон соотношений для выявления оптимальных;
- опубликовать результаты в открытой печати, чтобы принести пользу лесам.



ОТЗЫВ

на проектную работу по теме

*«Получение и изучение новых антипиренов, модифицированных нано- $TiO_2 \cdot nH_2O$ »
учащейся 9 класса ГБОУ Школа № 2065 Ужаховой Райны Люрехановны*

Работа Ужаховой Райны Люрехановны посвящена синтезу и изучению нового класса антипиренов на основе наноструктурированных полититанатов аммония. Полученные в ходе работы материалы неоднократно показали большую эффективность в огнезащитной поверхности и/или активном пожаротушении. Найденные в ходе работы корреляции между условиями синтеза антипирена, его микроморфологией и эксплуатационными характеристиками позволят в дальнейшем направленно получать наноматериалы с заданными свойствами.

Актуальность и новизна данной темы не вызывает сомнения. С пожарами надо бороться, а главное их надо предотвращать. Чистая вода для тушения малоэффективна. При низкой концентрации вышеописанных антипиренов пожаротушащие и, особенно, огнезащитные свойства их смесей с водой также неудовлетворительны. А при повышении концентрации становится невозможным быстрое нанесение смеси на защищаемую или горящую поверхность (слишком вязкая). Поэтому и возникло предположение, что решением м.б. частичное наноструктурирование гидрогеля за счёт замены его анионной составляющей продуктами частичного гидролиза сольвата сульфата титанила (конечный продукт, в данных условиях – нано- TiO_2). Промежуточные продукты гидролиза представляют собой полититанаты – т.е., по сути, также полианионы. Кроме того, под действием надвигающегося пламени гидролиз идёт до конца, что приводит к поглощению тепла, и к образованию огнестойкой титаноксидной плёнки на защищаемой поверхности. Однако проверить это практически никто не пробовал.

Автор поставила перед собой цель получить и изучить принципиально новые огнетушащие и огнезащитные титанатные наноматериалы. Райна проделала серьёзную работу. Она разыскала и изучила все доступные описания ранее разработанных аналогов, научилась проводить синтез нанодисперсных материалов из точно отмеренных количеств реагентов, с постоянным мониторингом температуры и, в ряде случаев, pH реакционной смеси, используя датчики ReleonLab. Кроме того, она, максимально применяя полученные знания по химии и физике, разобралась в принципах, на которых основаны многие методы изучения наночастиц, например сканирующая зондовая микроскопия, электронная спектроскопия поглощения, динамическое светорассеяние. Райна научилась работать на

спектрофотометре и сканирующем зондовом микроскопе Nanosurf, поэтому запись спектров и сканирование микроструктуры проведены автором лично; все полученные результаты грамотно интерпретированы и систематизированы также автором лично. Кроме того, автор промерила частицы, визуализированные как на школьном СЗМ, так и СЗМ в ЦКП МИСиС, и проанализировала результаты. Всё это позволило автору найти корреляции «синтез-структура-свойства» и сформулировать стратегию дальнейших направленных синтезов (а также последующей характеристики продуктов).

В своей работе автор подробно описывает все осуществлённые синтезы и проведённые исследования, шаг за шагом на полученных данных логически показывают решение поставленных задач.

Представленный проект представляет собой серьёзную и интересную работу, выполненную на высоком профессиональном уровне и содержащую практически значимые выводы и предложения. Автор справилась с поставленными задачами, прежде всего провела синтез и характеристику наноматериалов, научившись в ходе работы сканировать с помощью зондового микроскопа и качественно готовить образцы.

Материал в работе изложен последовательно и чётко. Выводы и заключение сделаны правильно. Считаю, что работа Ужаховой Райны заслуживает высокой оценки.

К.ф.-м.н., зав. лаб.
физики оксидных сегнетоэлектриков

/ Д.А. Киселёв

23 ноября 2020 года

Отзыв

на проектную работу по теме

*«Получение и изучение новых антипиренов, модифицированных нано-TiO₂·nH₂O»
учащейся 9 класса ГБОУ Школа № 2065 Ужаховой Раяны Люрехановны*

Работа Ужаховой Раяны Люрехановны посвящена синтезу и изучению нового класса антипиренов на основе наноструктурированных полититанатов аммония. Полученные в ходе работы материалы неоднократно показали большую эффективность в огнезащите поверхность и/или активном пожаротушении. Найденные в ходе работы корреляции между условиями синтеза антипирена, его структурой и эксплуатационными характеристиками позволяют направленно получать составы, сочетающие высокую эффективность в огнезащите и/или пожаротушении с простотой приготовления и низкой себестоимостью.

Актуальность и новизна данной темы не вызывает сомнения. Лесные, травяные и пр. пожары остаются, увы, постоянно действующим фактором. Людей, техники и экологически безопасных составов для борьбы с ними по-прежнему не хватает. Чистая вода для тушения малоэффективна. При низкой концентрации вышеописанных антипиренов пожаротушащие и, особенно, огнезащитные свойства их смесей с водой также неудовлетворительны. А при повышении концентрации становится невозможным быстрое нанесение смеси на защищаемую или горящую поверхность (слишком вязкая). Поэтому и возникло предположение, что решением м.б. частичное наноструктурирование гидрогеля за счёт замены его анионной составляющей продуктами частичного гидролиза сольвата сульфата титанила (конечный продукт, в данных условиях – нано-TiO₂). Промежуточные продукты гидролиза представляют собой полититанаты – т.е., по сути, также полианионы. Кроме того, под действием надвигающегося пламени гидролиз идёт до конца, что приводит и поглощению тепла, и к образованию огнестойкой титаноксидной плёнки на защищаемой поверхности. Однако проверить это практически никто не пробовал.

Автор поставила перед собой цель получить и изучить принципиально новые огнетушащие и огнезащитные титанатные наноматериалы. Раяна проделала серьёзную работу. Она разыскала и изучила все доступные описания ранее разработанных аналогов, научилась проводить синтез нанодисперсных материалов из точно отмеренных количеств реагентов, с постоянным мониторингом температуры и, в ряде случаев, pH реакционной смеси, используя датчики ReleonLab. Кроме того, она, максимально применяя полученные знания по химии и физике, разобралась в принципах, на которых основаны многие методы изучения наночастиц, например сканирующая зондовая микроскопия, электронная

спектроскопия поглощения, динамическое светорассеяние. Раяна научилась работать на спектрофотометре и сканирующем зондовом микроскопе Nanosurf, поэтому запись спектров и сканирование микроструктуры проведены автором лично; все полученные результаты грамотно интерпретированы и систематизированы также автором лично. Кроме того, автор промерила частицы, визуализированные как на школьном СЗМ, так и СЗМ в ЦКП МИСиС, и проанализировала результаты. Всё это позволило автору найти корреляции «синтез-структура-свойства» и сформулировать стратегию дальнейших направленных синтезов (а также последующей характеристики продуктов).

В своей работе автор подробно описывает все осуществлённые синтезы и проведённые исследования, шаг за шагом на полученных данных логически показывают решение поставленных задач. В огневых испытаниях (на пожарной станции) автор не могла принимать непосредственного участия, но она по Teams участвовала в приготовлении растворов, используя сделанные ею предварительно расчёты масс и объёмов реагентов.

Представленный проект представляет собой серьёзную и интересную работу, выполненную на высоком профессиональном уровне и содержащую практически значимые выводы и предложения. Автор справилась с поставленными задачами, прежде всего провела синтез и характеристику наноматериалов для огнезащиты и/или пожаротушения.

Практическая значимость проекта очень высока, так как благодаря предложенным наноматериалам потери от пожаров как для природы, так и для людей могут заметно уменьшиться. Работа патентоспособна, но предполагается её открытая публикация.

Материал в работе изложен последовательно и чётко. Выводы и заключение сделаны правильно. Считаю, что работа Ужаховой Раяны заслуживает высокой оценки.

Заместитель директора Общественного Учреждения
«Добровольная Пожарная Команда Красногорского
муниципального района Московской области»



А.М. Прелков

22 ноября

2020 г.

Спасибо за внимание!!!

Выражаем огромную признательность А.В. Абдуллатыпову (к.б.н., н.с. Института фундаментальных проблем биологии РАН), к.ф.-м.н. В.Н. Курьякову, а также добровольным пожарным из ДЛП ЦР и ДПК Красногорска



ДЕПАРТАМЕНТ
ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ
ГОРОДА МОСКВЫ

Департамент образования и науки города Москвы
ГБОУДО города Москвы
«Московский детско-юношеский центр
экологии, краеведения и туризма»



ДИПЛОМ

ЛАУРЕАТА
XII МОСКОВСКОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО
ФОРУМА УЧАЩИХСЯ

Ужаховой Раяны

ГБОУ Школа № 2065

Руководитель: Оболенская Любовь Николаевна



Директор,
канд. биол. н., канд. филос. н.,
председатель Оргкомитета

Д.В. Моргун

Москва, 28 ноября – 4 декабря 2020 г.



ДИПЛОМ ПРИЗЁРА

конкурса проектных работ школьников
«СОЗДАЕМ БУДУЩЕЕ ВМЕСТЕ!»

в секции

Материаловедение

награждается

Ужахова

Раяна Люрехановна

ГБОУ Школа № 2065

Проректор
по образованию

Т.Э. О'Коннор

11-12 декабря 2020 года