

Конкурс юных исследователей окружающей среды

**Государственное бюджетное общеобразовательное учреждение города
Москвы «Школа № 2065»**

Проектная работа

**«Регенеративный патрон на основе
пероксо-модифицированного нано-TiO₂»**

Выполнил
учащийся 11 «Б» класса
ГБОУ «Школа №2065»
Журавлёв И.С.

Руководитель:
Оболенская Любовь Николаевна
к.х.н., учитель химии ГБОУ «Школа №2065»

Москва, 2023

Оглавление	
Введение	3
Обоснование актуальности	3
Анализ существующих решений	3
Список сокращений:	5
Теоретическая часть	5
Литературный обзор	5
<i>Основные этапы и даты</i>	6
<i>Обоснование выбора методов исследования</i>	7
Материалы и методы	8
<i>Использованные реактивы</i>	8
<i>Использованное оборудование</i>	10
<i>Схемы синтеза</i>	7
Характеризация	11
<i>Электронная спектроскопия поглощения</i>	11
<i>Сканирующая зондовая микроскопия</i>	12
<i>Потенциометрия</i>	12
Практическая часть	8
Синтез образцов	8
<i>I. Получение TiO(O₂) методом золь-гель</i>	13
<i>II. Получение нано-MnO₂ методом золь-гель в воде</i>	13
<i>III. Получение нано-MnO₂ методом золь-гель в изопропанол</i>	14
Результаты и их обсуждение: лабораторная часть работы	14
<i>Структура: данные электронной спектроскопии поглощения</i>	14
<i>Структура: данные сканирующей зондовой микроскопии</i>	15
<i>Проверка свойств</i>	17
Перспективы	22
Основные результаты	23
Выводы	23
Список литературы	24

Команда проекта

Команда проекта представлена в *таблице 1*.

Таблица 1. Функции участников проекта

ФИО	ОУ, класс/ должность	Функция в проекте	Задачи в проекте
Журавлёв И.С.	ГБОУ №2065; ученик 10 «Б» класса	Автор и исполнитель; синтетик;	Анализ литературы, планирование, синтез, характеристика, кинетический эксперимент, установление корреляций
Оболенская Л.Н.	ГБОУ №2065; учитель химии	Научный руководитель	научное сопровождение; обеспечение ресурсами; испытания
Советников Т.О.	магистрант физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова	Консультант	Обучение основам и практическим приёмам сканирующей зондовой микроскопии
До Василий Валериевич	преподаватель УМЦ ГОиЧС	Консультант	Дизайн испытаний продукта в огневом отсеке

На первом этапе эпизодически участвовали учащиеся Т.В. Рябушев и С.А. Тимонин; сейчас у них другая специализация и, соответственно, другие проекты.

Введение

Обоснование актуальности

Экология — это наука о связях между живыми организмами и окружающей средой. Человек как живой организм вынужден взаимодействовать с внешней средой каждый день, и не всегда это легко. Так, пожарным во время ликвидации возгорания зачастую приходится находиться в крайне неблагоприятной среде – в отсутствие пригодного для дыхания воздуха. Они вынуждены носить на себе баллоны с воздухом весом около 12 кг, хотя вес снаряжения и без баллона – до 40 кг. Существуют регенеративные патроны на основе надпероксидов щелочных металлов, но они не могут обеспечить долгую работу в условиях пожара, т.к. взрывоопасны. Они обеспечивают 20 мин дыхания взрослого человека и применяются для кратковременного «самоспасения» обывателей [1].

Анализ существующих решений

Пожаров стало меньше, но они стали смертоноснее из-за всё возрастающей суммарной токсичности продуктов горения. Это вынуждает газодымзащитников носить крайне тяжёлое снаряжение. Для уменьшения веса снаряжения, носимого сотрудниками экстренных оперативных служб, ЭОС (~30 кг + СИЗОД ~20 кг), мы придумали заменить металлические толстостенные баллоны со сжатым воздухом (*рис. 1*) принципиально более лёгким регенеративным патроном. Но для этого надо было решить проблему взрывоопасности. Мы предположили, что в этом

помогут пероксокомплексы $Ti(IV)$ которые принципиально более устойчивы, чем пероксиды щелочных металлов, не являющиеся координационными соединениями, а значит невзрывоопасны, вследствие чего можно попробовать использовать их в качестве реагента для регенеративного патрона на службе у профессионалов (что позволит заменить их тяжёлый баллон).



Рис. 1. Пример. Науч.рук. в звене ГДЗС

Основная часть работы сделана в химической лаборатории и ИТ-полигоне школы №2065; часть работы по сканирующей зондовой микроскопии – в МГУ.

Объект: новый пероксо-содержащий состав для регенерации воздуха.

Предмет: взаимосвязь условий синтеза пероксокомплексов титана (IV) в матрице наноразмерного диоксида титана ($TiO(O_2)$), структура (оптические характеристики и нанорельеф) и эксплуатационные свойства (способность контролируемо выделять кислород и связывать углекислый газ).

Цель работы: создание нового класса пожаро- и взрывобезопасных регенеративных патронов на основе пероксокомплексов $Ti(IV)$ на поверхности матрицы наночастиц TiO_2 в полиакрилатном гидрогеле, а также нано- MnO_2 в качестве катализатора их разложения при эксплуатации.

В соответствии с целью и объектом поставлены следующие **задачи**.

Задачи:

1. Создать 3D-модель корпуса патрона по прототипу.
2. Распечатать корпус патрона из ПЛА.
3. Просинтезировать серию золь наночастиц $[TiO_x(O_2)_{2-x}(H_2O)_m]$.
4. Просинтезировать по двум методикам катализатор – нано- MnO_2 .
4. Изучить оптические свойства наночастиц $[TiO_x(O_2)_{2-x}(H_2O)_m]$ методом электронной спектроскопии поглощения.
5. Изучить микроморфологию наночастиц $[TiO_x(O_2)_{2-x}(H_2O)_m]$ методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).
6. Доказать, что при разложении наночастиц $[TiO_x(O_2)_{2-x}(H_2O)_m]$ выделяется O_2 и связывается CO_2 .
7. Определить «удельный объём выделяемого кислорода» для всех образцов.
8. Установить корреляции «синтез–структура–свойства» и найти инструменты управления характеристиками наночастиц $[TiO_x(O_2)_{2-x}(H_2O)_m]$.

Результат проекта (продукт): новый термостойкий состав для регенеративного патрона для ЭОС на основе нано- TiO_2 , модифицированного $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, а также лёгкий корпус из ПЛА (по сертифицированному прототипу).

Новизна: впервые, на стыке химии и IT, успешно реализована адаптация «Самоспасателя» для нужд ЭОС (за счёт химических свойств пероксокомплексов Ti(IV)).

Теоретическая значимость: был впервые изучен процесс деструкции пероксокомплексов Ti(IV) , инкорпорированных в нано- TiO_2 , в полиакрилатной матрице.

Практическая значимость: изготовлен и всесторонне охарактеризован недорогой пожаробезопасный состав на основе нано- $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$, а также корпус патрона из ПЛА.

Потенциальные потребители: ЭОС; гражданские лица в домах с печным отоплением.

Список сокращений:

УЗВ – ультразвуковая ванна,

СЗМ – сканирующий зондовый микроскоп,

ЭСП – электронный спектр поглощения

ПЛА – полилактид

ПА – полиакрилат натрия

Теоретическая часть

Литературный обзор

Теоретическими предпосылками нашего предположения о целесообразности замены (над)пероксидов щелочных металлов наночастицами $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ было: 1) использование высоких констант устойчивости пероксокомплексов Ti(IV) в аналитической химии [2]; 2) показанное в [3] резкое повышение фото- и термической стабильности данных комплексных соединений при их включении в кристаллическую решётку нано- TiO_2 (сверхструктуры к структуре анатаза). С другой стороны, данные комплексные соединения можно, в момент необходимости, быстро дестабилизировать, т.е. «заставить» регенерировать воздух, повышением рН [4]. А «классическим» катализатором разложения H_2O_2 является MnO_2 [5]. Поскольку в гетерогенном катализе всегда более эффективны частицы нанометровых размеров, мы решили просинтезировать нано- MnO_2 по методикам из [6] и [7] и для активации регенеративного патрона вводить в него смеси щёлочи и катализатора. Отметим, что в методике из статьи [6] не применяется никакой стабилизатор наночастиц (дезинтегрант). Только хороший расчёт мольных отношений реагентов, действительно, и нам позволил получить частицы именно нанометровых размеров, однако для большей надёжности при длительном хранении мы обнаружили работу [7], где стабилизатор – изопропанол.

Полиакрилат натрия (рис. 2) также используется в качестве огнетушащего и огнезащитного геля; в работе [8] было показано, что его комбинация с гидромагнезитом обладает крайне высокими огнезащитными свойствами. У нас

он выполняет роль «загустителя» и придаёт дополнительную, «с запасом», пожарную безопасность изготавливаемому составу.

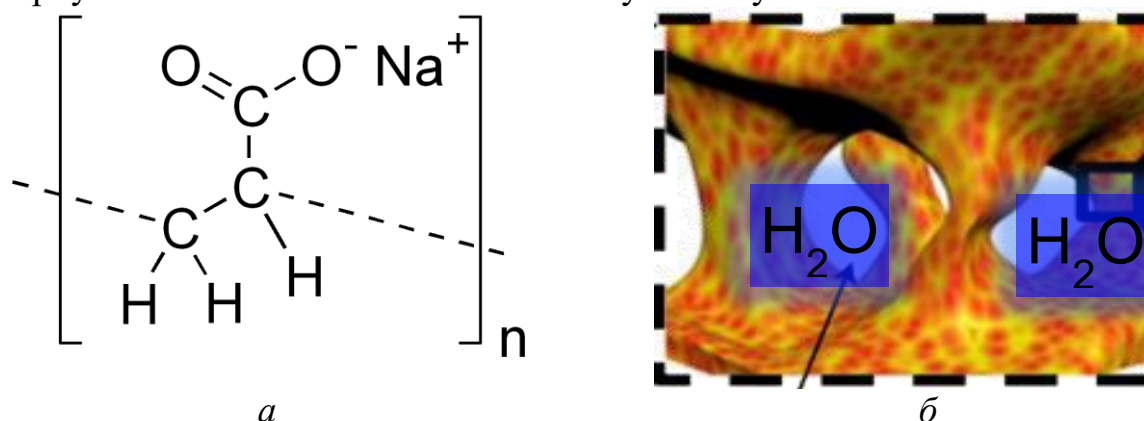


Рис. 2. Структурная формула полиакрилата натрия (а) и примерная визуализация его геля (б)

По данным СЗМ, приведённым авторами [9], TiO_2 , полученный из сольватов сульфата титанила, сохраняет при отжиге до 400°C нанометровые размеры частиц – от ~ 22 нм до ~ 31 нм (мы вручную промерили частицы на соответствующем изображении). Это подтверждает предположенную нами термическую стойкость нашего будущего состава.

Авторы статьи [10] приводят результаты СЗМ, согласно которым MnO_2 при отжиге от 250°C до 700°C имеет размеры от ~ 66 нм до ~ 82 нм.

Принятые сокращения:

ЭСП – электронный спектр поглощения

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия

УЗВ – ультразвуковая ванна

Основные этапы и даты

Разновидность «дорожной карты проекта» приведена в *таблице 2*.

Таблица 2. Основные этапы работы

Рубежные даты	Краткая характеристика этапа
июнь 2021 г.	Проект задуман; отсканирован прототип регенеративного патрона и создан макет в SketchUp
июль–август 2021 г.	Просинтезированы гидрозоли TiO_2 с пероксокомплексами Ti(IV) ; с них записаны ЭСП и сделаны сканы зондовым микроскопом в МГУ; параллельно напечатан корпус патрона
август 2021 г.	доказали, что выделяется O_2
сентябрь–октябрь 2021 г.	Установили, что кислород мы можем выделить а) в количестве, равном расчётному; б) контролируемо (постепенно); начато оформление работы; параллельно напечатана крышка патрона
ноябрь 2021 г. – май 2022 г.	Продолжена характеристика состава (прежде всего, точная оценка его способности связывать CO_2); выполнены испытания в огневом отсеке; проект стал

	призёром конференции «Силаэдр», призёром конкурса социально-значимых проектов МДЮЦ ЭКТ, победителем ВПШ МГУ (ENANOS), призёром Курчатовской конференции и победителем конференции «Инженеры будущего»
сентябрь 2022 г. – наст. вр.	Изучено взаимное влияние компонентов состава при различных соотношениях; проводится кинетический эксперимент

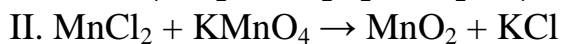
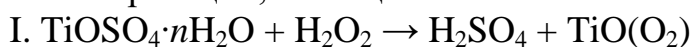
Обоснование выбора методов исследования

Сканирующая зондовая микроскопия – это «прямой» метод визуализации наночастиц и прецизионного изучения топографии наноплёнок; к её преимуществам (по сравнению с электронной микроскопией) можно отнести прежде всего отсутствие сложной, зачастую деформирующей образец, пробоподготовки и возможность использования не только в вакууме, но и на воздухе, и в жидкой среде [11].

Целесообразность применения электронной спектроскопии поглощения обусловлена тем, что исходный реагент – сульфат титанила – поглощает свет с длиной волны до 260 нм, а титаноксидные продукты – до 390 нм. Поэтому изменение вида спектра показывало, в какой степени прошла реакция.

Схемы синтеза

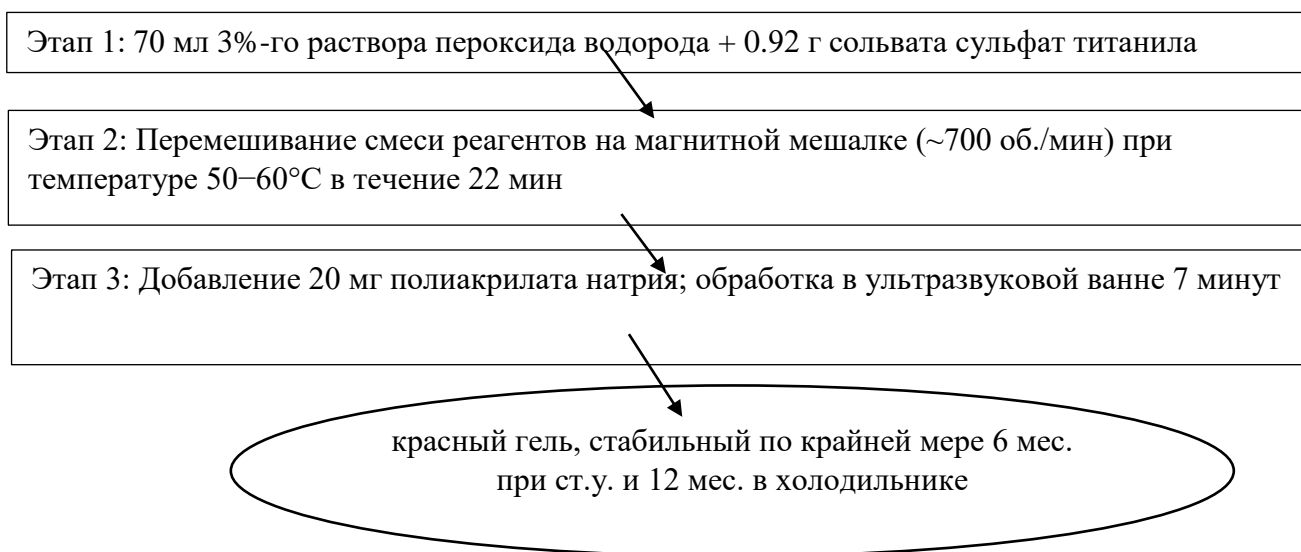
Схемы реакций, лежащих в основе синтезов, приведены ниже/



Условия синтеза выбирались исходя из вышеприведённых литературных данных.

Схемы синтеза

Сам состав, содержащий пероксид титанила, был получен по методике [3]



Катализатор – MnO_2 – был получен двумя способами; первый – по методике [6]

Этап 1: Смешение растворов $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.6 г) и MnO_4 (0.1 г)

Этап 2: Образовавшуюся смесь перемешивали на магнитной мешалке (1 ч) при ст.у

Этап 3: Декантировали надосадочную жидкость и промыли дистиллированной водой на центрифуге-вортексе. После порошок MnO_2 был высушен при 100°C на воздухе в течение 1 ч

тёмно-коричневый нанопорошок, стабильный практически неограниченно долго

Методика второго синтеза, отличающегося от первого прежде всего использованием вместо воды изопропанола, была взята из работы [7].

Этап 1 В 130 мл изопропанола растворили 36 мг MnCl_2

Этап 2: перемешивали на магнитной мешалке смесь при 85°C . Далее кипятили смесь с обратным холодильником и прокапали 5 мл 0.1М раствора KMnO_4 , после чего кипятили с кипелками и обратным холодильником 90 минут.

Этап 3: Декантировали надосадочную жидкость и промыли дистиллированной водой и этанолом на центрифуге-вортексе. После порошок MnO_2 был высушен при 100°C на воздухе в течение 1 ч.

тёмно-коричневый нанопорошок, стабильный практически неограниченно долго

Практическая часть

Материалы и методы







Использованные реактивы

Фото и названия основных реактивов приведены в *таблице 3*.

Таблица 3. Реактивы, использованные в работе

3%-ный раствор H_2O_2









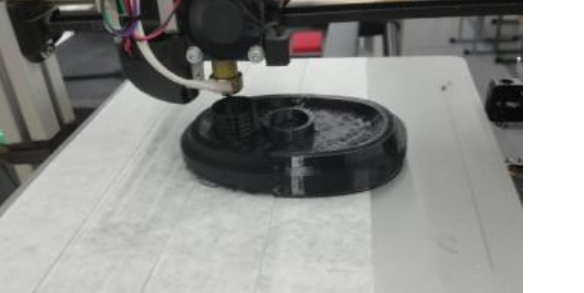


<p>Полиакрилат натрия</p>	
<p>Перманганат калия (KMnO_4)</p>	
<p>Хлорид марганца</p>	
<p>NaOH</p>	
<p>$\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$</p>	
<p>Изопропанол</p>	

Использованное оборудование

Фото и названия использованных нами приборов приведены в *таблице 4.*

Таблица 4. Использованное оборудование

<p>Спектрофотометр ПЭ-5400УФ</p>	
<p>Центрифуга-вортекс ELME LV-1006</p>	
<p>Весы CAS XE-300</p>	
<p>Мешалка магнитная с подогревом ЭКРОС</p>	

<p>Датчик объёма газа «Нау-Ра»</p>	
<p>Полилактид</p>	
<p>3D принтер Felix</p>	
<p>Датчик кислорода «Нау-Ра»</p>	
<p>Сканирующий зондовый микроскоп Phywe Compact Nano</p>	

Характеризация

Электронная спектроскопия поглощения

Электронные спектры поглощения (ЭСП) записаны на спектрометре «Экрос» в нашей школе. Изначально был записан фоновый спектр (воды), который затем вычитался. Для записи ЭСП наночастиц MnO_2 (полученных в изопропанол) мы залили их гидрозоль в специальную кювету шириной 5 мм,

которую мы поместили в спектрофотометр (рис. 3а), предварительно откалибровав его, и начали наше измерение. Потом мы решили, что будет гораздо точнее, если мы нанесём тонкую пленку MnO_2 на предметное стекло и будем использовать его вместо кюветы. Для этого мы обезжирили его 0.1М NaOH (рис. 3б), затем поместили в ультразвуковую ванну для нанесения тонкого слоя нано- MnO_2 , высушили в шкафу при 70–80°C и записали ЭСП (фон – чистое стекло, поставленное под тем же углом). Бóльшая аккуратность данного ЭСП позволила нам рассчитать по нему примерную энергию межзонного перехода.



а



б

Рис. 3. Установка кюветы с золом в кюветный отсек (а), обезжиривание стекла (б)

Сканирующая зондовая микроскопия

Рельеф поверхности отдельных образцов получен на сканирующей зондовой нанолaborатории ФемтоСкан (МГУ, Россия) в полуконтактном режиме сканирования с использованием кремнивого кантилевера в Институте им. Белозерского (МГУ им. М.В. Ломоносова). Основной массив данных получен в школе с помощью сканирующего зондового микроскопа Phywe Compact, в контактном режиме (рис. 4). Скано́в было очень много; в данную работу включены только последние серии, т.к. они наиболее продуманные.



Рис. 4. Обучение сканированию

Потенциометрия

Для корректного измерения рН дисперсионной среды золей мы приготовили буферные растворы с рН = 4.00 и 6.86, после чего выполнили калибровку по двум точкам (рис. 5).

Рис. 5. Приготовление стандартов для калибровки рН-метра



Синтез образцов

I. Получение $TiO(O_2)$ методом золь-гель

Отмерили цилиндром 70 мл 3%-го раствора пероксида водорода и смешали с 0.92 г сольвата сульфат титанила (рис 6). Далее перемешивали смесь реагентов на магнитной мешалке при температуре 50–60°C в течение 22 мин. За время перемешивания добавили 20 мг полиакрилата натрия. После этого через переместили смесь в УЗВ на 7 минут.



а



б

Рис. 6. Порция H_2O_2 (а; на врезке – смешение реагентов); перемешивание смеси на магнитной мешалке (б)

II. Получение $нано-MnO_2$ методом золь-гель в воде



*a**б**в*

Рис. 7. Навеска $MnCl_2$ (*a*); навеска $KMnO_4$ (*б*); высушивание нано- MnO_2 (*в*)

Взвесили 0.6 г (3.32 ммоль) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и смешали с 0.1 г (0.63 ммоль) $KMnO_4$ (*рис 7*). Образовавшуюся водную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч при ст.у. Затем декантировали надосадочную жидкость и многократно промыли дистиллированной водой на центрифуге-вортексе (до отрицательной хлоридной пробы (раствором нитрата серебра)). После порошок MnO_2 был высушен при $100^\circ C$ на воздухе в течение 1 ч.

III. Получение нано- MnO_2 методом золь-гель в изопропанолe

Отмерили в цилиндре 130 мл изопропанола, растворили 36 мг $MnCl_2$ и перемешивали на магнитной мешалке смесь при $85^\circ C$. Далее кипятили смесь с обратным холодильником и добавили по каплям 5 мл 0.1М $KMnO_4$ (*рис. 8*). Далее кипятили смесь при $85^\circ C$ в течение 90 мин. Затем декантировали надосадочную жидкость и многократно промыли дистиллированной водой (до отрицательной хлоридной пробы) и пропанолом на центрифуге-вортексе. После порошок MnO_2 был высушен при $100^\circ C$ на воздухе в течение 1 ч.

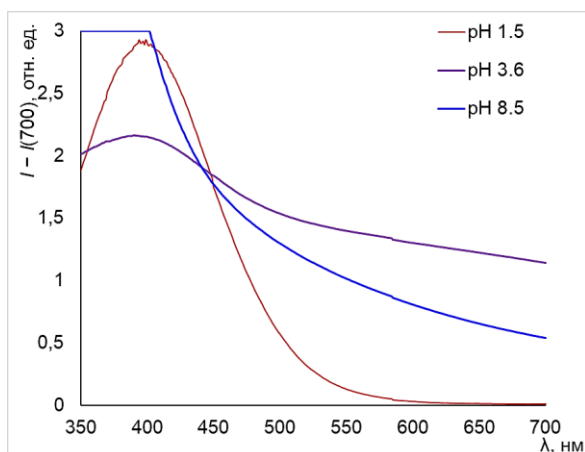
Рис. 8. Введение по каплям раствора перманганата калия в реакционную смесь



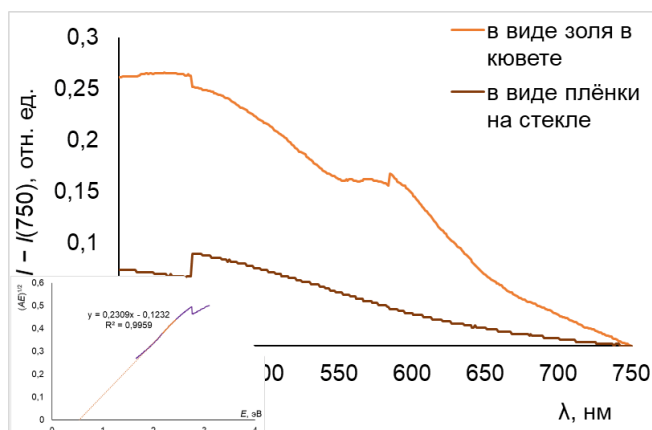
Результаты и их обсуждение: лабораторная часть работы

Структура: данные электронной спектроскопии поглощения

Мы записали электронные спектры поглощения гидрозолей с различными значениями pH дисперсионной среды. Гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения при подщелачивании косвенно подтверждает уменьшение устойчивости пероксогрупп и осуществимость нашей идеи хранить состав при низких значениях pH, а в момент «пуска» облегчать разложение пероксогрупп добавлением щёлочи (*рис. 9а*). **Отдельно** мы попытались графически объяснить вероятные причины взаимосвязи между оптическими свойствами и pH. На (*рис. 9б*) приведены ЭСП нано- MnO_2 , полученного в изопропанолe. Рассчитанное при перестроении спектра, записанного «на предметном стекле», значение ширины запрещённой зоны, около 0.7 эВ (врезка), приемлемо согласуется с литературными данными для α - MnO_2 [12].



a

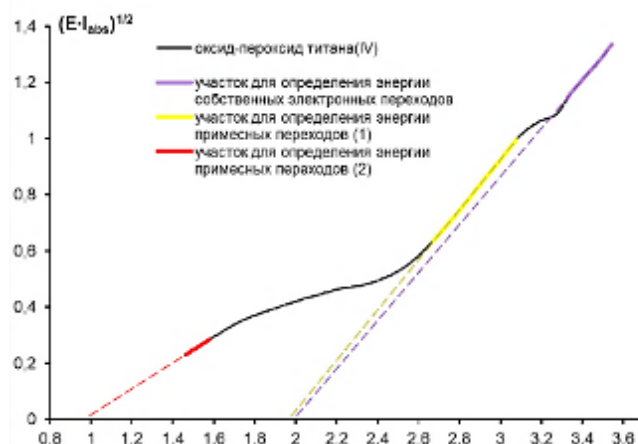


б

Рис. 9. Электронные спектры поглощения составов с $\text{TiO}(\text{O}_2)$ (*a*) и nano-MnO_2 , полученного в изопропанол (*б*; на врезке – результат перестроения спектра для примерного расчёта энергии межзонного перехода согласно [8])

К слову, в полупроводниковых наночастицах TiO_2 с пероксидом титанила энергия межзонного перехода оказалась \approx значению для описываемой в [3] «пероксо-фазы» (рис. 10).

Рис. 10. ЭСП гидрогеля с H_2O_2 , перестроенный в координатах $(E \cdot I)^{1/2} = f(E)$



Структура: данные сканирующей зондовой микроскопии

С помощью СЗМ мы убедились, что частицы $\text{TiO}(\text{O}_2)$ действительно имеют нанометровые размеры (73–104 нм; рис. 11*a–в*), хотя сканирование шло не так успешно, как обычно. На рис. 10*г* мы видим поверхность металла, на которую был нанесён спиртовой золь nano-MnO_2 , с мелкими вкраплениями – это и есть, вероятно, его частицы, и они также наноразмерны.

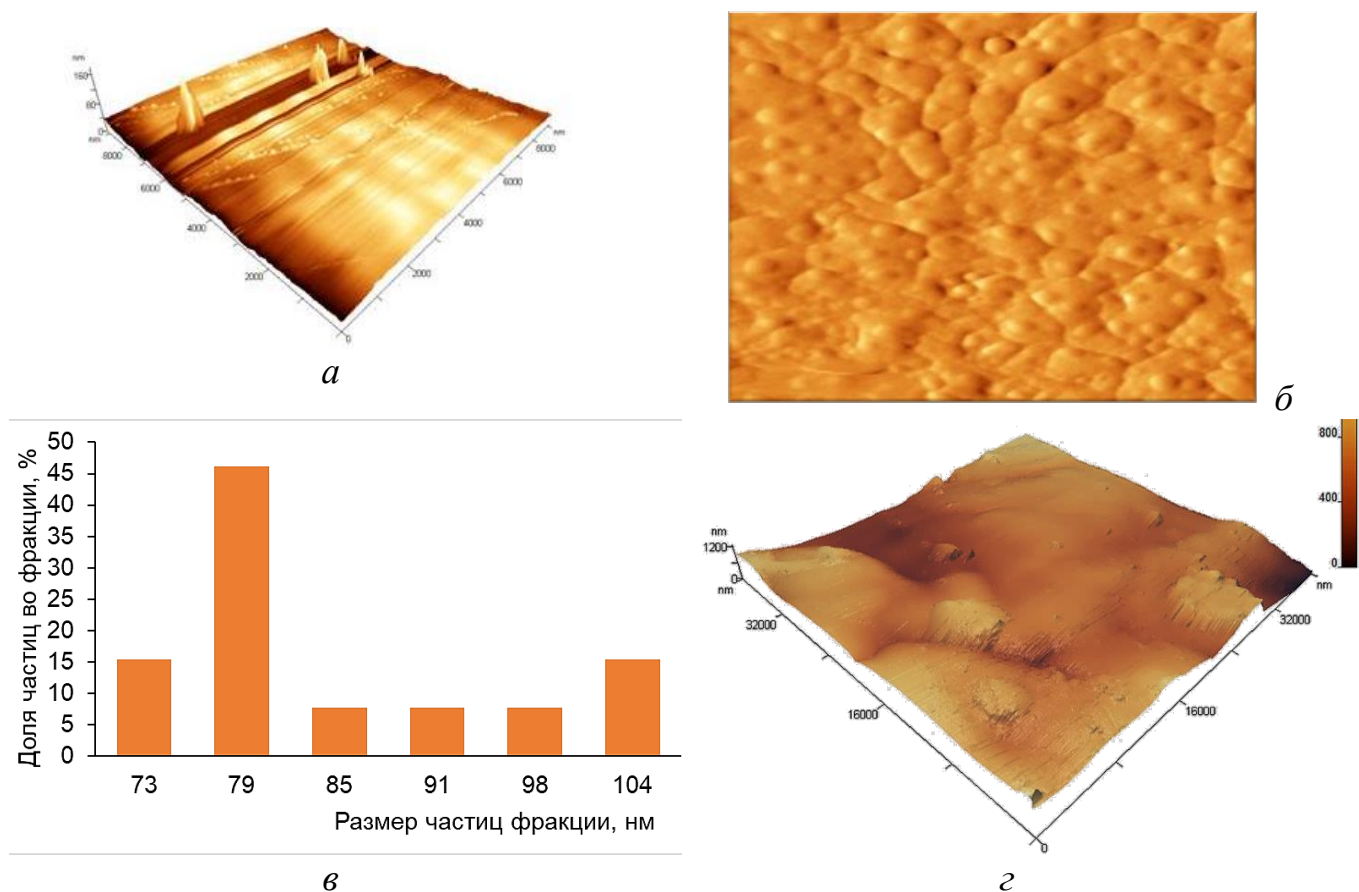
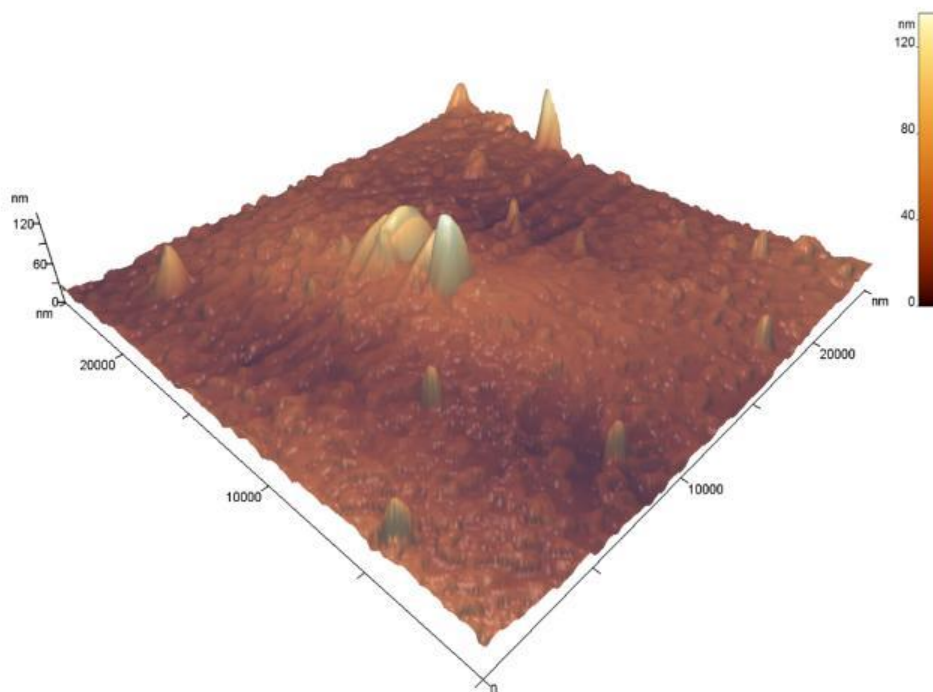


Рис. 11. 3D-рельеф типичных участков образца $\text{TiO}(\text{O}_2)$ (а, б) и гистограмма распределения его частиц по размерам (в); 3D-рельеф типичного участка MnO_2 , полученного в воде (г); все изображения получены на микроскопе «ФемтоСкан» в ЦМИТ «Нанотехнологии» в МГУ

При использовании стабилизатора (даже такого несложного, как изопропанол) качество наночастиц MnO_2 повысилось (на скане, приведённом на рис. 12, видны частицы, строго относимые к наноразмерному диапазону, с узким распределением по размерам).

Рис. 12. 3D-рельеф типичного участка MnO_2 , полученного в изопропанол



Проверка свойств

Подтверждение выделения O_2

С помощью датчика кислорода O_2 мы подтвердили, что при разложении пероксогрупп в нашей системе выделяется именно O_2 (рис. 13). Показания датчика (70%) объясняются наличием в колбе, до начала эксперимента, воздуха. Позже мы предварительно вакуумировали ёмкость для проведения эксперимента с помощью масляного насоса и добились показаний \rightarrow 100% (рис. 13б).

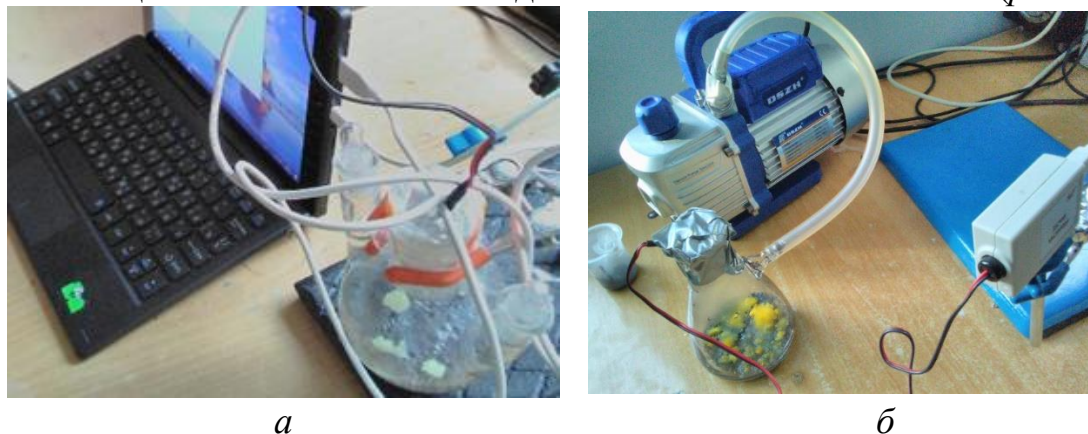


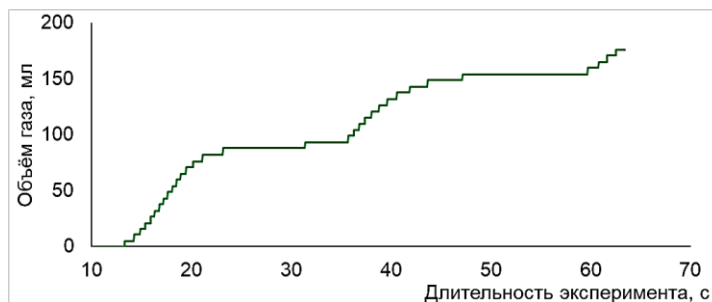
Рис. 13. Определение содержания O_2 при ст.у. (а) и в вакууме (б)

Измерение объёма выделяющегося газа

Соответствующей датчиковой системой мы измерили объём O_2 (рис. 14а); полученные данные находятся в согласии с теорией. Сначала пришлось поэтапно подщелачивать смесь и считать $V(\text{O}_2)$ по сумме объёмов порций газа. Далее мы масштабировали процесс и получили единый график (рис. 14б). Но опыт управляемого ступенчатого выделения O_2 подтверждает перспективность применения данного состава.



a



б

Рис. 14. Измерение объёма O_2 (*a*), полученный в итоге график (*б*)

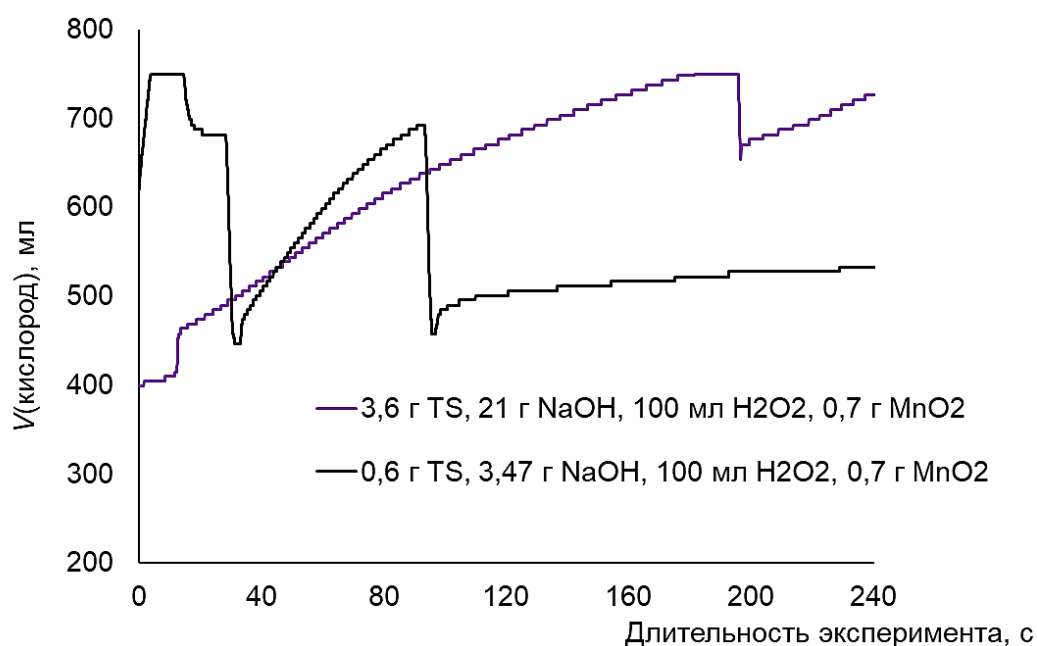
Изучение кинетики образования кислорода при введении в наши составы MnO_2

Мы изучили, сначала спектрофотометрически (по уменьшению интенсивности поглощения разрушаемых пероксокомплексов $Ti(IV)$). Отвесили два раза по 0,46г $TiOSO_4$ и отмерили два раза по 35 мл 3%-го раствора H_2O_2 . Смешали и получили два раствора пероксида титанила. Потом стехиометрично отвесили 0,226 г $NaOH$ и растворили в 10 мл воды. После этого отвесили 2 раза по 50 мг, 1 раз по 100 мг и 1 раз по 200 мг MnO_2 . Поэтапно ввели щёлочь в пероксо-золь $TiOSO_4$, а затем отобрали пробы при постепенном добавлении диоксида марганца в щелочной раствор пероксида титанила. Пробы тут же заморживали вывешиванием за окно (было $\sim -20^\circ C$). Разливая по эппендорфам пробы, мы наблюдали в пробках равновесие со льдом, что свидетельствует об отрицательной температуре в пробирках с пробками. Пробы разлили по эппендорфам, не нагревая, и поместили ее в центрифугу при 5000 об./мин на 5 минут. Однако далее оказалось, что при подкислении проб концентрированной H_2SO_4 (также охлаждённой за окном) для облегчения определения интенсивности максимума поглощения пероксокомплексов $Ti(IV)$, MnO_2 восстановился до $Mn(II)$ и перестал мешать записи спектров. При этом он, конечно, окислил небольшую часть пероксогрупп, но, т.к. его содержание в каждой пробе было строго одинаковым, это не исказило в заметной степени результаты эксперимента. Фото эксперимента доступны по [ссылке](#), полученные ЭСП – по [ссылке](#).

Далее – более успешно – мы провели кинетический эксперимент с помощью мониторинга объёма выделяемого O_2 кинетику нашей «рабочей» реакции, в ходе которой CO_2 расходуется (т.е. удаляется из воздуха), а O_2 выделяется. По кинетическим кривым на рис. 15 видно, что по мере увеличения исходного содержания $Ti(IV)$ скорость выделения O_2 из разрушаемых пероксокомплексов $Ti(IV)$ закономерно уменьшается (в отсутствие «потенциально мешающего фактора» – ПА).

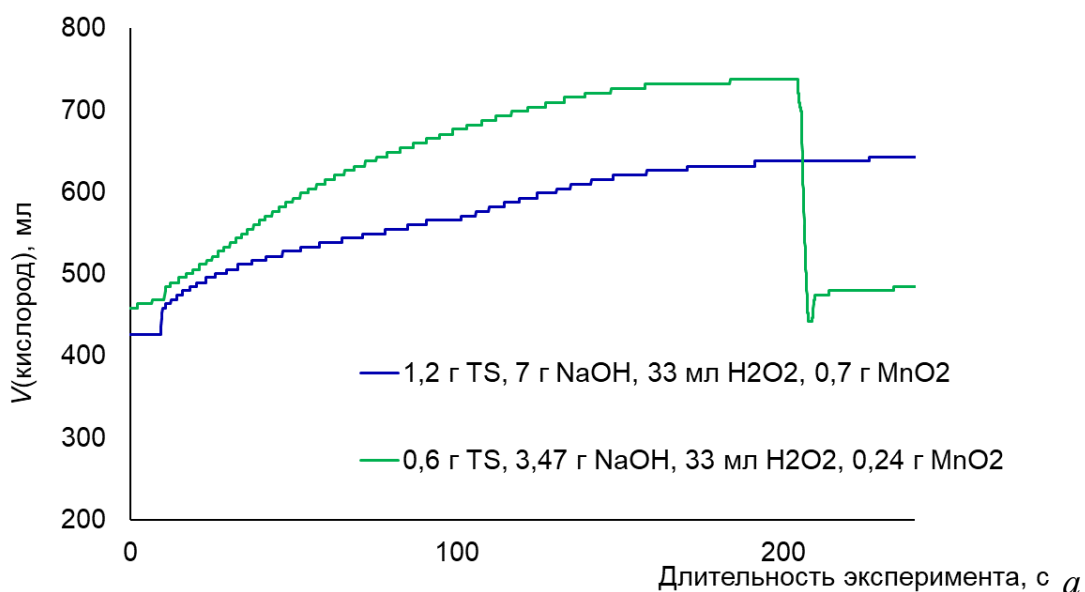
Рис. 15.
Кинетически
е кривые
реакции
образования

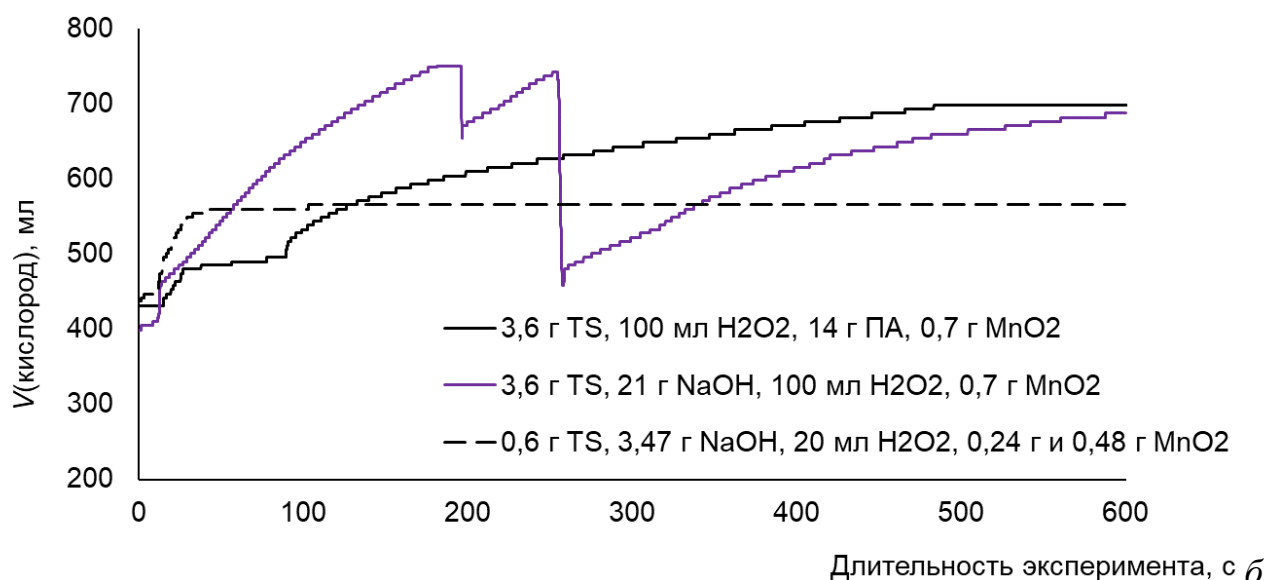
O_2 ($V(O_2) \sim n(O_2)$;
избыточный
для прибора
объём газа
пришлось
выпускать
несколько
раз)



По кривым на *рис. 16а* видно, что при меньшем в 3 раза объёме 3%-го H_2O_2 сохраняется та же тенденция, что можно считать подтверждением вывода о влиянии $TiOSO_{4solv}$. И, наконец, когда мы полностью заменили NaOH на полиакрилат натрия (при $n(Ti(IV)) : n_0(H_2O_2) = 1:7.6$), удалось добиться медленного, приближенного к равномерному, выделению O_2 в течение 6 минут. Поскольку корпус патрона вмещает объём состава, в 3 раза больший, чем испытываемый, можно рассчитывать на 18 минут дыхания с его помощью после введения первой порции катализатора (MnO_2) в момент «пуска» патрона. А далее, как мы покажем в следующем пункте, из оболочки капсулы из-под «Омегапразола» высвободится вторая порция MnO_2 .

Рис. 16.
Кинети-
ческие
кривые
реакции
образова-
ния O_2
при
меньшем
 $n_0(H_2O_2)$

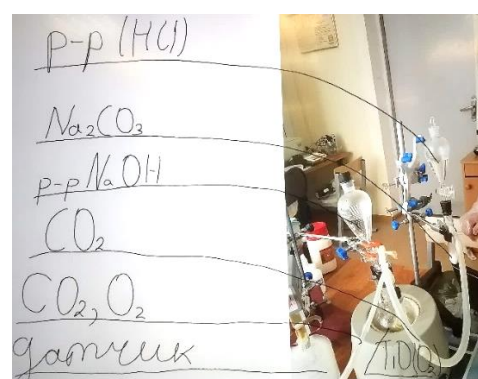




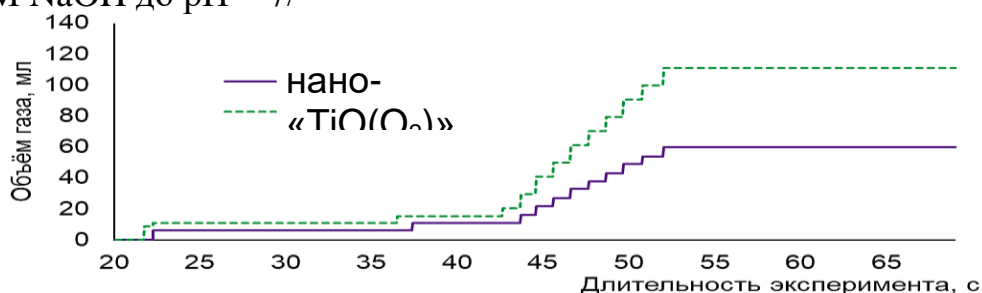
Проверка работоспособности нашего состава

Мы проверили способность состава связывать выдыхаемый CO₂. Мы пропускали CO₂, полученный реакцией между Na₂CO₃ и HCl, и отслеживали объём выделяющейся смеси газов соответствующим датчиком (рис. 17а). Полученные данные (рис. 17б) хорошо согласуются со стехиометрией реакции, упрощённое уравнение которой: $2\text{TiO}(\text{O}_2) + 2\text{CO}_2 = 2\text{TiOCO}_3 + \text{O}_2$.

Рис. 17. Установка для изучения способности состава связывать CO₂ (а; объём выделенного исходно CO₂ равен объёму CO₂, выдыхаемого человеком за 1.5 мин, что равно длительности эксперимента) и полученный график зависимости детектируемого объёма смеси газов от длительности эксперимента (б) /До создания в трёхгорлой колбе атмосферы CO₂ мы дестабилизировали пероксогруппы введением п/к 2М NaOH до pH = 7/



а



б

Для повышения точности мы попробовали потенциметрически измерить количество CO₂, поглощённого раствором NaOH. В пробном эксперименте мы измерили количество CO₂, поглощенного 0.1М раствором NaOH. Мы также, как в

прошлом опыте, получили CO_2 , смешав 0.265 граммов Na_2CO_3 и 4 мл 1.2М раствора HCl , и пропустили его через раствор щелочи, который мы следствии оттитровали 0.1 н. HCl (рис. 18). Но это оказался менее точно, чем измерение содержание CO_2 инструментально соответствующим цифровым датчиком.

Рис. 18.
Потенциометрическое титрование



Также способность состава связывать CO_2 подтверждена датчиком CO_2 (Releon; рис. 19).

Рис. 19. Перекрёстная проверка с помощью датчика содержания CO_2 (Releon)



Проверка работоспособности нашего состава

Усовершенствованный «самоспас» с данным регенеративным патроном был апробирован научником ровно в тех условиях, для которых он нами создан – в огневом отсеке (в ПСЧ №51, специализирующейся на тушении крупных пожаров), в режиме частичного объёмного горения пиролизных газов, при среднеобъёмной температуре свыше 250°C , в среде, непригодной для дыхания (рис. 20).

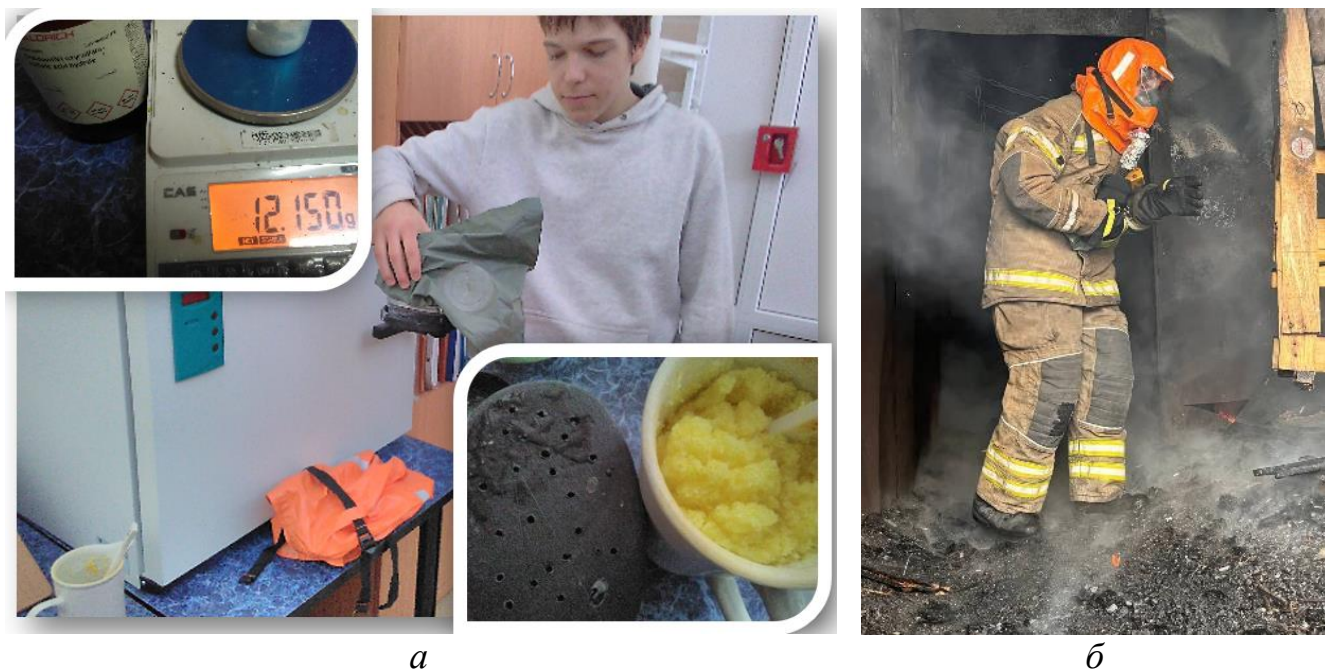


Рис. 20. Приготовление порции состава для апробации (а) и ход апробации (б)

Перспективы

В качестве «задела на будущее» мы проверили, с какой скоростью разрушаются оболочки капсул «Омепразола» в нашем составе. Через 17 мин начало выходить содержимое капсулы – смесь NaOH и нано-MnO₂ (рис. 21). Значит, это можно доработать и реализовать постепенное введение смеси NaOH и нано-MnO₂ для поддержания равномерной регенерации выдыхаемого воздуха.

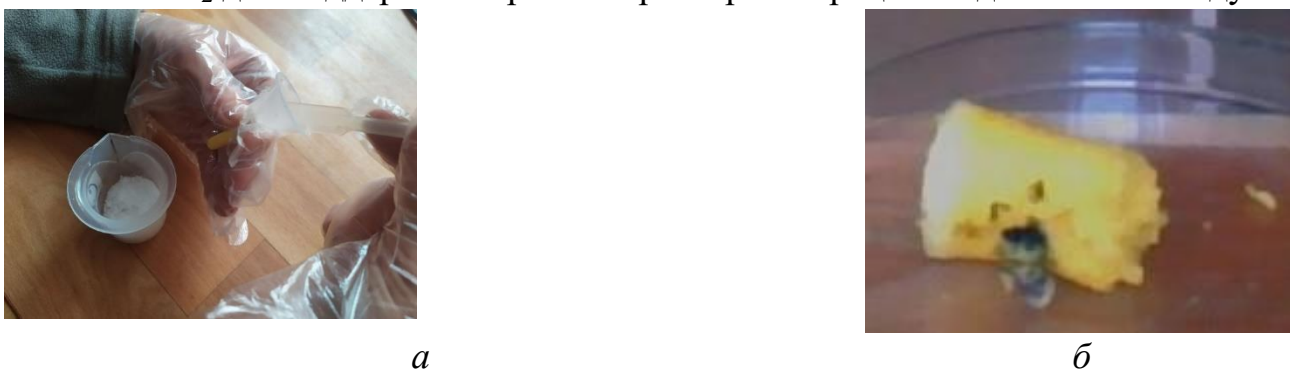


Рис. 21. Приготовление порции состава для апробации (а) и ход апробации (б)

При этом неожиданно обнаружился нелинейный эффект: при $w(\text{полиакрилата натрия}) = 15\%$ смесь закипает, и он, под действием пероксидов, трёхмерно сшивается в прочный эластичный полимер. При этом часть пероксидов разлагаются, инициируя радикальную полимеризацию, а оставшиеся приобретают устойчивость и к термической обработке (до 400°C; рис. 22), и к введению смеси щёлочи с диоксидом марганца (катализатором разложения).

Рис. 22. Проверка выделения нашим составом кислорода при нагревании после трёхмерной сшивки (датчиком содержания кислорода «Научные развлечения»)



Далее мы изучили, как влияет на этот процесс исходная концентрация сольвата сульфата титанила (рис. 23). Оказалось, что совсем без TiOSO_4 образуется обычный рассыпающийся «снег»; при $c_0(\text{TiOSO}_4) = 0.10$ моль/л происходит (в течение 40–60 с при объёме смеси 30 мл) равномерная трёхмерная сшивка в прочный пористый полимер, а при $c_0(\text{TiOSO}_4) = 0.21$ моль/л процесс сшивки замедляется до 11 мин и продукт становится менее прочным и однородным.



Рис. 23. Коллоидные системы с разными молярными концентрациями TiOSO_4 :
 а – продвижение фронта сшивки при $c_0(\text{TiOSO}_4) = 0.21$ моль/л через 4 минуты
 б – продвижение фронта сшивки при $c_0(\text{TiOSO}_4) = 0.21$ моль/л через 7 минут
 в – продвижение фронта сшивки при $c_0(\text{TiOSO}_4) = 0.21$ моль/л через 11 минут

Основные результаты

1. Впервые обнаружено, что при $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 6,6$ моль/л и $c_0(\text{TiOSO}_4)$ от 0,10 моль/л до 0,21 моль/л происходит самопроизвольная «вулканизации» – совместная трёхмерная сшивка титанильных цепочек с полиакрилатной матрицей и резкая стабилизация той части пероксогрупп, которые не разложились в ходе сшивки.
2. Создан и апробирован регенеративный патрон, пригодный для работы звена ГДЗС в огневом отсеке в течение 34 мин (без опасности взрыва).
3. Выработан предварительный алгоритм изготовления пожаро-, взрывобезопасных регенеративных патронов; установлено, что из смеси «3,6 г $\text{TiOSO}_{4\text{solv}}$, 100 мл 3%-го H_2O_2 , 14 г ПА, 0,7 г MnO_2 » O_2 выделяется в течение 10 мин (самонагрев всего до 24°C).
4. Получен отзыв профессионала (цветная распечатка скана прилагается).

Выводы

1. Создана 3D-модель корпуса патрона по прототипу (и распечатана из ПЛА).
2. Синтезированы гидрозоли нано- $[\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ с тремя значениями pH.

3. Установлена массовая доля полиакрилата натрия, необходимая его для золь-гель перехода: в присутствии H_2SO_4 (5.4%) и « $\text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{TiO}_x(\text{O}_2)_{2-x}(\text{H}_2\text{O})_m]$ » (9%).
4. По ЭСП показано, что по мере повышения pH среды происходит гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения пероксокомплексов Ti(IV) .
5. Методом СЗМ установлено, что все образцы $\text{TiO}(\text{O}_2)$ и MnO_2 наноразмерны.
6. Доказано, что при эксплуатации нашего опытного экземпляра выделяется O_2 .
7. Установлено, что объём O_2 , производимого при введении нано- MnO_2 и NaOH , примерно равен максимальному теоретически возможному.
8. Двумя способами установлено длительное, близкое к равномерному выделение O_2 (а значит, и связывание CO_2) даже при однократном введении катализатора (MnO_2); найден состав, из 110 мл которого O_2 выделяется в течение 10 мин (24°C).
9. Работоспособность устройства проверена в атмосфере пиролизных газов.
10. Определены оптимальные соотношения веществ для изготовления патрона.
11. Впервые обнаружена трёхмерная сшивка полимеров в нашей системе при $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 18\%$, сопровождающаяся резкой стабилизацией пероксогрупп и изучено влияние $c_0(\text{TiOSO}_4)$ на скорость данного процесса и рельеф продукта.

Список литературы

1. <https://clck.ru/ZC33g>
2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы химии. Качественный анализ. Изд-во «Химия», 1970, С. 227
3. Savinkina E.V., Obolenskaya L.N., Kuz'micheva G.M. et al. // CrystEngComm., 2015. V. 17. PP. 7113–7123
4. Яминский И. В., Ахметова А. И., Курьяков В. Н., Оболенская Л. Н., Котлярова Н. В. // Неорганические материалы, 2020, Т. 56, № 11, стр. 1221–1229
5. <http://www.hemi.nsu.ru/text216.htm>
6. Said, Mohamed & Rageh, Azza & Abdel-aal, Fatma. RSC Advances. 2018. 8. 18698–18713
7. Wang, Shumin & Guan, Ao & Wang, Jiahan & Fu et al. Facile synthesis of a high purity $\alpha\text{-MnO}_2$ nanorod for rapid degradation of Rhodamine B. (2021). 10.21203/rs.3.rs-679600/v1
8. Thermal analysis of Pinus sylvestris L. wood samples treated with a new gel–mineral mixture of short- and long-term / Liodakis S., Tsapara V., Agiovlasis I.P., Vorisis D. // Thermochimica Acta. – 2013. – V. 568. – P. 156–160
9. Lin, C. & Chen, H. & Nakaruk, Auppatham & Koshy, Pramod & Sorrell, Charles. (2013). Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO_2 Thin Films. Energy Procedia. 34. 627 – 636. 10.1016/j.egypro.2013.06.794.
10. Rasheed, Rashed & Salah, Hadeel & Salah, Aseel. (2020). New colorimetric method to determine catalase mimic activity. Materials Research Express. 7. 10.1088/2053-1591/ab706b.
11. Сканирующая зондовая микроскопия 2D наноразмерных структур для энергонакопителей и катализаторов / Яминский И.В., Ахметова А.И., Мешков Г.Б., Оленин А.В. – Текст : непосредственный // Наноиндустрия. – 2019. – № 2 (12). – С. 148–151.

12. Li, W. & Cui, X. Y. & Zeng, Rong & Du, et al. (2015). Scientific Reports. 5. 8987. 10.1038/srep08987.
13. Суранов А.Я. Марсианская экспедиция с Vernier и LEGO MINDSTORMS EDUCATION EV3 // пер. с англ. М.: Изд-во «Экзамен», 2019, 83 стр.