

ЮИОС

Коптерная разведка тлеющих торфяных очагов с сенсорами на основе нано-SnO₂

Автор работы:

Агафонов Константин,
ГБОУ Школа №2065

Руководители:

Оболенская Л.Н.
к.х.н., учитель химии ГБОУ Школа №2065
Куприн А.В.
преподаватель ЦМИТ «Коптер»

Москва 2020

Оглавление

Введение	2
Анализ литературных данных	4
Содержательная часть	6
<i>Конструирование сенсорной системы</i>	6
<i>Синтез нанокompозита</i>	9
<i>Использованные реагенты</i>	9
<i>Схема синтеза</i>	9
<i>Проведение синтезов</i>	10
Выводы	20
Список литературы	22

Введение

Торфяные пожары на данный момент являются одной из самых распространённых причин гибели лесов. А во время учащения случаев возгорания в лесах объявляется пожароопасный сезон. Нередко приходится вводить режим ЧС.

Поэтому места возгорания нужно вовремя находить. Поскольку с помощью пешего способа невозможно безопасно обнаружить очаг, который может привести к трагическим последствиям, всё больше используют аэроразведку. Тем более это один из эффективных методов, применяемых для разведки на торфяном пожаре. Такая разведка может быть выполнена с борта пилотируемого воздушного судна, либо с помощью беспилотного летательного аппарата (БПЛА). Сочетание пешей и коптерной разведки, как правило, даёт наилучшее понимание ситуации на пожаре и максимум обнаруженных очагов тления торфа. Коптерную разведку при возможности стоит дополнять пешей разведкой для контроля результата и наоборот.

Актуальность

Торфяные пожары на данный момент являются одной из самых распространённых причин гибели лесов. Места возгорания нужно вовремя находить. Пешая разведка небезопасна для людей. Поэтому применяется тепловизионная коптерная разведка. Но она бывает недостаточно эффективной из-за недостаточной разницы между температурой воздуха в жаркий день и поверхности над очагом торфяника. Самое главное – что если поверхность чёрная, а день – безоблачный, то от поверхности отражается вся теплота от солнечной радиации, и что-либо различить невозможно. С другой стороны, на Робофесте-2019 были продемонстрированы разнообразные инженерные решения для сопряжения газоанализаторных систем с БПЛА (для детектирования паров этанола). Мы решили это объединить, а кроме того, усовершенствовать сами полупроводниковые нанопокрyтия, детектирующие горючие газы.

Полупроводниковый сенсор чувствует электронодонорные газы (напр., H_2) благодаря повышению проводимости n-типа (в его запрещённой зоне образуется соотв. примесный энергетический уровень), а электроноакцепторные (напр., NO_2) — соответственно, за счёт увеличения дырочной проводимости. Нагревание (активация) необходимо и для сорбции, и для последующей десорбции молекул газов. Ещё есть вариант, что ОВР с участием сорбированных молекул газа

катализируют компоненты сенсора (конечно, переходные металлы, как всегда для катализа ОВР), и тогда эти молекулы участвуют в «электронном транспорте».

Новизна

Впервые проведена междисциплинарная работа, включающая IT-решения и синтез наноматериалов.

Впервые изучены методом электронной спектроскопии поглощения смеси геля α -оловянной кислоты с модификаторами $\text{Fe}(\text{acac})_3$, H_2O_2 и $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$.

Объект

Тлеющие очаги возгорания в торфяниках.

Предмет

Сенсорные системы на БПЛА для разведки тлеющих очагов возгорания.

Проблема

Тлеющий подземный грунт несёт в себе опасность, так как может долгое время оставаться незамеченным. Такие очаги способствуют возникновению лесных пожаров. Оба существующих способа разведки имеют значительные недостатки.

Цель работы:

Исследование оптимальных параметров "химического носа" на БПЛА для разведки тлеющих очагов в торфяниках (с т.зр. IT-решений и синтеза сенсорных наноматериалов).

Задачи:

1. Собрать и запрограммировать непосредственно весь узел газоанализатора в таком приложении, как Tinkercad, Разработать 3D-модель для крепления всего узла к БПЛА, Распечатать деталь на 3D-принтере, собрать схему газоанализатора, спаять все соединения между собой, припаять питание к дрону, собрать все это в один общий узел вместе с распечатанной деталью и другими компонентами и изучить условия, в которых полученная система работоспособна.
6. Просинтезировать и изучить методом электронной спектроскопии поглощения гель α -оловянной кислоты и продукты его модифицирования пероксидом водорода, либо изопророксидом титана(IV), либо ацетилацетонатом железа(III).
8. Изучить влияние количества введённого H_2O_2 на электронный спектр поглощения смеси α -оловянной кислоты с ацетилацетонатом железа(III).

Гипотеза

Совмещение сенсорных систем на БПЛА (**опыт Робофеста 2019**) и приёмов коптерной разведки торфяников м.б. перспективной альтернативой небезопасной пешей разведки.

Теоретическая значимость работы заключается в изучении электронных спектров поглощения геля α -оловянной кислоты, модифицированного комплексами железа(III) либо титана(IV), до и после введения H_2O_2 .

Практическая значимость работы заключается в том что впервые создана сенсорная система на БПЛА для эффективного и, одновременно, безопасного обнаружения тлеющих очагов в торфяниках; при этом сенсор удалось запитать от аккумулятора, что очень важно с т.зр. грузоподъёмности.

Сроки выполнения работы: июнь 2020 – по настоящее время

Организации, на базе которых шла работа

ГБОУ №2065
1. Проведение консультаций
2. Предоставление технической базы
3. Научное и организационное руководство
4. Занятия в рамках проектной деятельности и уроков информатики и химии
ЦМИТ «Коптер»
1. Предоставление технической базы
2. Обучение навыкам работы на 3D-принтере
3. Обучение навыкам программирования на Arduino
4. Обучение навыкам комплексного решения робототехнических задач

Команда

ФИО	ОУ и класс / организация и должность	Функция	Задачи
Виноградов И.Д.	ГБОУ №2065, 9 «А»	Химик-синтетик, спектроскопист	Анализ ранее собранных данных, синтез и характеристика наноматериала.
Агафонов К.Р.	ГБОУ №2065, 11 «Б»	Программист-робототехник, оператор коптера	Анализ ранее собранных данных, создание и отладка сенсорной системы.
Булошников Е.И.		Программист-робототехник, оператор коптера, химик-синтетик	Анализ ранее собранных данных, создание и отладка сенсорной системы, синтез наноматериала.
Оболенская Л.Н.	ГБОУ №2065; Учитель химии	Научный руководитель	Организация работы команды; научное сопровождение обеспечение ресурсами.
Куприн А.В.	ЦМИТ «Коптер», преподаватель	Соруководитель	Обучение навыкам комплексного решения робототехнических задач

Анализ литературных данных

Для того, чтобы правильно собрать нашу схему, мы использовали знания из следующих книг: [1], в которой говорится об основных принципах устройства полупроводниковых приборов, схемах включения и их особенностях; [2], в которой рассмотрено создание простых устройств в рамках концепции Интернета вещей (IoT, Internet of Things) на базе популярной платформы Arduino и микрокомпьютера Raspberry Pi. Чтобы понять, как должна работать наша схема, мы использовали источник [3], в котором написано об использовании GPIO из Python Raspberry Pi. И наконец для того, чтобы закрепить нашу схему на

сам дрон, мы использовали учебно-методическое пособие [4], в котором сказано об основах робототехники, механики, информационных систем и устройств, разработки алгоритмов и программного обеспечения.

Для детектирования вредных веществ в атмосфере широкое распространение получили кондуктометрические сенсоры [5], основанные на измерении проводимости чувствительной плёнки, нанесённой на поверхность полупроводника или металла, которая изменяется в результате хемосорбции на ней соединений из окружающей среды. Это наиболее простые, надежные и дешёвые сенсоры. В работе [5] говорится о различных экспериментах с датчиками газоанализаторов с целью выявления выбросов опасных газов в атмосферу. Однако сразу отметим, что для крепления таких датчиков к коптеру нужна специальная опора, которая обеспечит «попадание» датчика в ту область, из которой лопасти квадрокоптера не отбрасывают воздух. Для данной работы мы также ознакомились со статьёй «Наноконпозиты SnO₂ / SiO₂ для датчиков газа CO: Микроструктура и реакционная способность при взаимодействии с газовой фазой» [6], с работой про пожароопасные сезоны (применительно прежде всего к торфяникам) [7] и с методикой коптерной разведки на торфяном пожаре [8]. В последней работе также говорится о причинах пожаров, организации их тушения, приёмах использования оборудования в борьбе с пожарами и оказании первой помощи пострадавшим.

Вернёмся к полупроводниковым датчикам. Их основной компонент традиционно – наноструктурированный диоксид олова. Однако, как описано в [5], часто используют не чистый диоксид олова (достаточно дорогостоящий и трудоёмкий в получении), а его композит с «нейтральной» непроводящей матрицей, лишённой собственной кристаллической решётки (например, в данной работе – аморфный диоксид кремния).

Из работ [8–10] видно, насколько активно ведутся поиски новых способов повышения чувствительности датчиков. Однако одной из главных проблем, требующих решения, является необходимость нагревать датчик до 200–300°C, а часто и использовать циклический нагрев до 500°C, что приводит к значительному увеличению энергозатрат и деградации чувствительного слоя. Альтернативой динамическому нагреву является, согласно [11], может быть периодическая фотоактивация УФ или видимым светом с последующим анализом кривых роста и падения фотопроводимости с использованием математического алгоритма. Это становится возможным, когда в качестве чувствительных материалов используются наноконпозиты на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов и фотокатализаторы, обеспечивающие низкотемпературное разложение / окисление молекул целевого газа. В данной статье описано получение и изучение конпозитов SnO₂/TiO₂, с использованием в качестве титансодержащего реагента изопророксида титана(IV) Ti(OiPr)₄ : H₂O₂. В сочетании с опытом фотосенсибилизации TiO₂ пероксоконплексами Ti(IV) [12], имеющимся у науч.рук., это привело нас к идее изучить влияние соотношения Ti(OiPr)₄ : H₂O₂ на фотопоглощение смеси в видимом диапазоне. Отметим также, что вопреки обычной неустойчивости пероксоконпозитов описанная в [12] т.н. «пероксо-фаза» оксида титана(IV) устойчива даже при многочастном отжиге при

400°C, т.е. сохраняет свою ярко-жёлтую окраску, обусловленную поляризацией связи O–O «жесткой» кислотой Льюиса Ti(IV). С другой стороны, согласно [13], взаимодействие молекулы газа с твёрдой поверхностью можно описать рядом последовательных шагов, включающих адсорбцию, химическую реакцию и десорбцию продуктов реакции. Адсорбция (хемосорбция) молекул газа на поверхности оксидов металлов обычно изучается с позиций теории кислотно-основного взаимодействия Льюиса. Роль активных адсорбционных центров на поверхности оксидов металлов выполняют координационно-ненасыщенные атомы металлов. Катионы с дефицитом электронов проявляют свойства кислот Льюиса по отношению к большинству молекул газов, в которых избыточная электронная плотность обусловлена наличием электронных пар и неспаренных электронов, занимающими более высокие молекулярные орбитали. По этой причине адсорбция газов на поверхности SnO₂ происходит в результате их кислотно-основного взаимодействия с катионами металлов, сопровождающегося частичным переносом электронной плотности. В свою очередь, анионы кислорода становятся центрами адсорбции только сильных кислот Льюиса, то есть катионов металлов, органических молекул, обладающих свойствами кислот Брэнстеда, катионов, образующихся при гетеролитической диссоциации частиц, адсорбированных на поверхности оксида, или тех, которые подверглись гетеролитической диссоциации в газовой фазе. Таким образом, увеличение или уменьшение силы / концентрации кислотных и основных адсорбционных центров на модифицированных поверхностях SnO₂ можно использовать для увеличения или уменьшения активности сорбционного взаимодействия сенсорного материала с конкретными молекулами газа. Этот тип модифицирования поверхности используется для создания катализаторов или химических газовых сенсоров. В соответствии с этим, одним из основных модификаторов для SnO₂ является Fe(III), а оптимальной формой введения в реакционную смесь – его ацетилацетонатный комплекс Fe(acac)₃. Но данный комплекс также имеет полосу поглощения в видимом диапазоне [14], что делает интересным попробовать управлять оптическими свойствами смеси α-оловянной кислоты с Fe(acac)₃ путём варьирования, опять же, количества введённого пероксида водорода.

Содержательная часть

Конструирование сенсорной системы

Мы получили ~20 часов консультаций у специалиста ЦМИТ, который руководил разработками таких систем на робосфере, и является чемпионом России в компетенции «Эксплуатация беспилотных авиационных систем».

Пока нам пришлось использовать готовый сенсор в составе коммерческого датчика. Это обусловлено временной невозможностью «довести до ума» и исследовать синтезированный нами нанокompозит, связанной с ограничениями.

В начале лета мы ознакомились с языком Arduino. И начали программировать датчик газа, светодиоды и пьезоэлемент на одноимённой плате. Также мы настроили датчик газоанализатора со светодиодом и пьезоэлементом, написав код на языке программирования одноимённого контроллера (рис. 1).

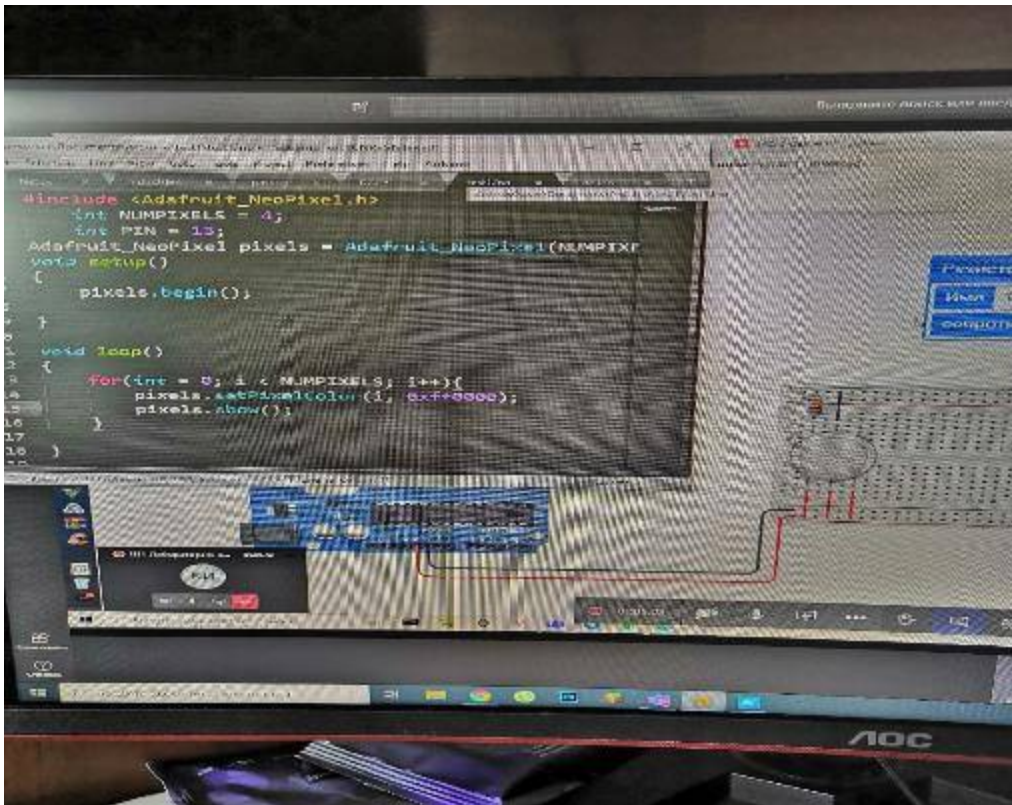


Рис. 1. Программный код для настройки датчиков.

Параллельно с написанием программного кода мы собирали схему подключения электрической цепи с датчиком газоанализатора, светодиодом и пьезоэлементом. Данная схема показана на рис. 2.

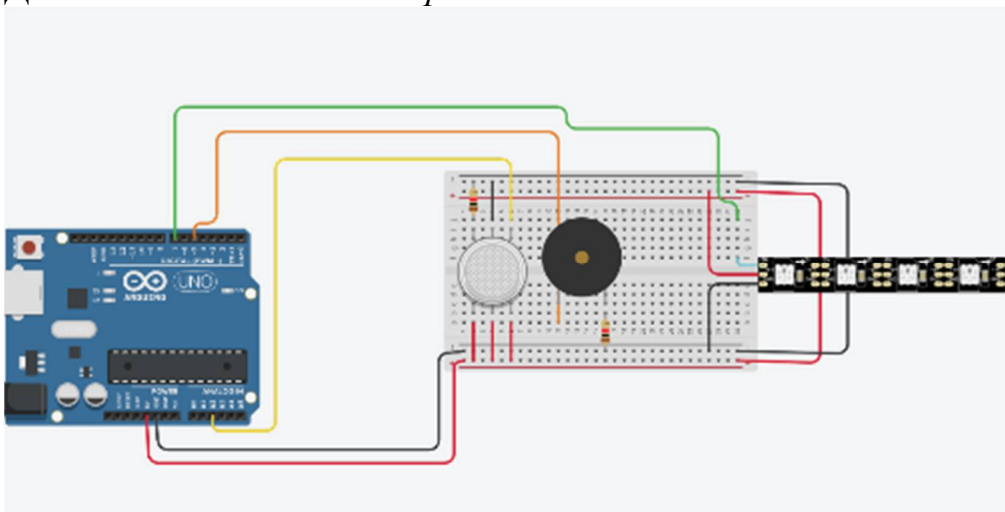


Рис. 2. Схема подключения электрической цепи

Затем мы припаяли датчик газоанализатора к одноплатному компьютеру (рис. 3).

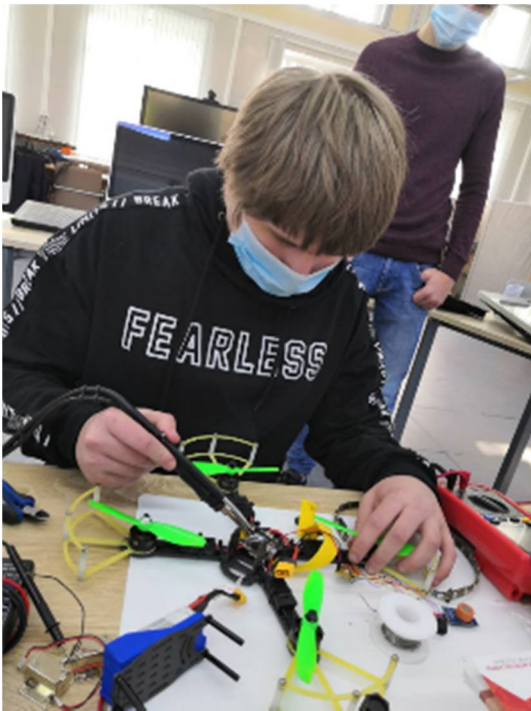


Рис. 3. Пайка датчика газоанализатора к одноплатному компьютеру

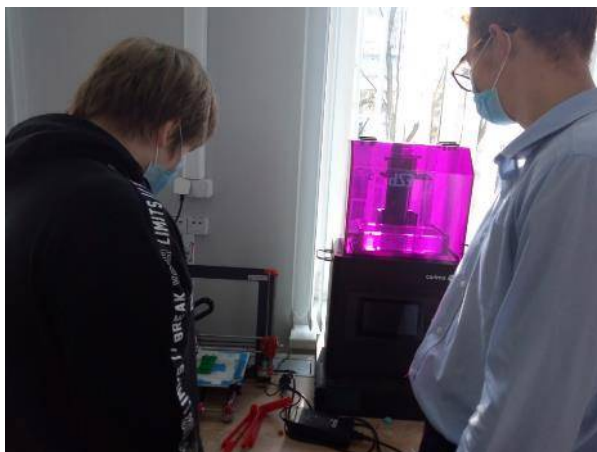
После испытания датчика газа, мы приступили к разработке крепления для датчика и материнской платы к квадрокоптеру. Для этого мы решили использовать программу Fusion 360, чтобы создать модель крепления. Сначала мы произвели замеры основания коптера, а затем и всех остальных частей. После чего они были перенесены на компьютер (*рис. 4*).



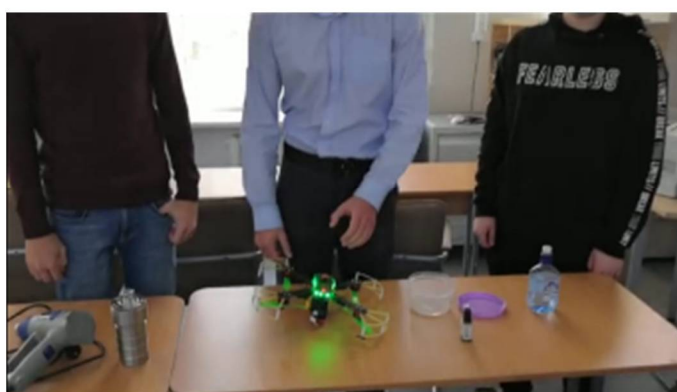
Рис. 4. Создание модель крепления для датчиков на коптер

Затем мы напечатали опору на 3D-принтере (*рис. 5*).

Рис. 5. Завершение печати крепления



Затем мы произвели окончательную сборку и проверили работоспособность системы (рис. 6; видео доступно по ссылкам https://yadi.sk/i/Sw4_cyFzUcthsQ и <https://yadi.sk/i/1dYqeuQgdBs7pg>)



а



б

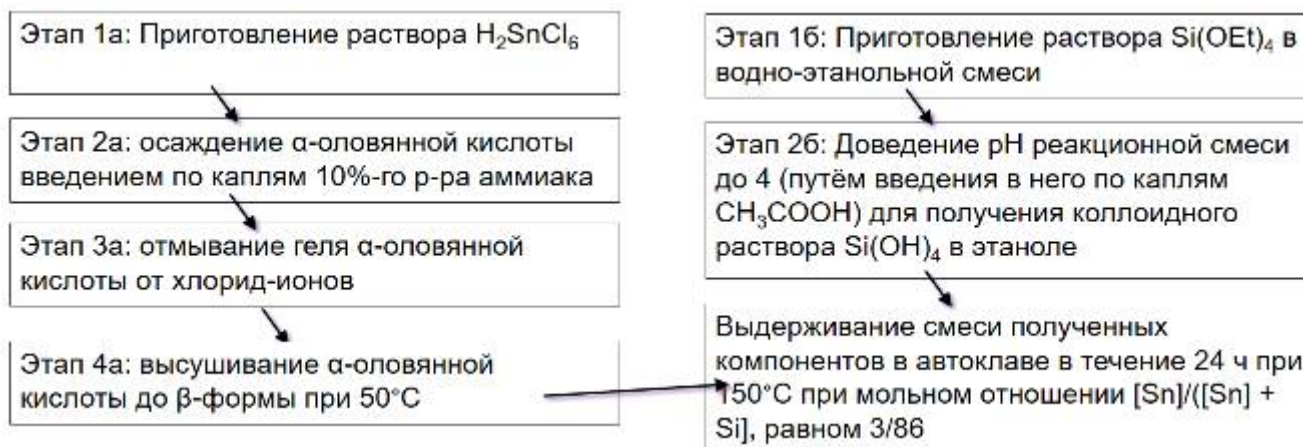
Рис. 6. Пары летучих веществ были обнаружены датчиком и визуализированы переключением зелёного цвета светодиодной ленты (а) на красный (б)

Синтез нанокompозита

Использованные реактивы

Пришлось перенести в отдельный файл <https://yadi.sk/i/d1oSdfyJ6MrCtQ>.

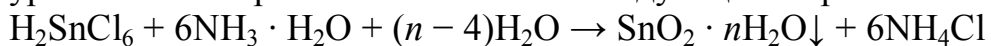
Схема синтеза



Отметим, что необходимость использования автоклава на последнем этапе обусловлена тем, что только при повышенном давлении диоксид кремния сформируется аморфным, а значит, не будет «создавать помехи» для сенсора.

Проведение синтезов

Для получения α -оловянной кислоты мы провели реакцию, упрощённое уравнение которой можно записать следующим образом:



Мы взяли 10,53 г (в одном случае) и 5,26 г (в другом случае, для меньшего в 2 раза объёма реакционной смеси) гидрата хлорида олова, растворив в воде (рис. 7). Далее, мы поставили раствор на магнитную мешалку, поместили в него датчик кислотности среды, а затем стали потихоньку добавлять 10%-ный раствор аммиака до достижения pH 6,5–7. Когда наше вещество получится, его надо будет очистить от хлорида аммония. Катионы аммония при последующей термической обработке улетят сами, а вот от хлорид-ионов гель придётся отмывать на центрифуге-вортексе.



а



б

Рис. 7. Получение α -оловянной кислоты: взвешивание реагента (а) и осаждение под контролем рН-метра (в двух разных синтезах по одной методике; б, в)



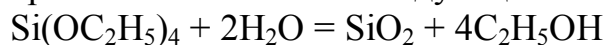
в

Параллельно мы сделали кремнийсодержащий прекурсор. Для этого мы смешали 5 мл тетраэтоксисилана с 95 мл 95%-ного этанола, поставили стакан с реакционной смесью в ледяную баню на магнитную мешалку и под контролем рН-метра довели рН до 4 путём добавления по каплям уксусной кислоты (рис. 8), чтобы скорость гидролиза превышала скорость поликонденсации.



Рис. 8. Получение этанольного раствора $\text{Si}(\text{OH})_4$: отбор реагента (а) и осаждение под контролем рН-метра (б)

Согласно [17], полный гидролиз алкоксисиланов приводит к образованию SiO_2 , а частичный – к полиалкоксисилоксанам. В предельном случае, когда гидролиз идёт до конца, реакция протекает с образованием коллоидного раствора диоксида кремния и этанола по следующей схеме:



Далее. Для вышеупомянутого отмывания геля α -оловянной кислоты от хлорид-ионов мы с помощью автоматического дозатора разлили его в эппендорфы по 1 мл, а затем поместили их в центрифугу и запустили процесс центрифугирования на 7000 оборотах в минуту на 10 минут (рис. 9).



а



б



в

Рис. 9. Начало отмывания от хлорид-ионов: *а* – отбор вещества для центрифугирования с помощью автоматического дозатора, *б* – заправка центрифуги нашим веществом. *в* – начало работы центрифуги

Потом мы декантировали жидкость, оказавшуюся над осадком, уплотнённым в результате центрифугирования, и долили в каждый эппендорф дистиллированной воды. Диспергировали осадок в этой воде путём встряхивания на вортексе (другой режим работы того же прибора, на котором центрифугировали), снова уплотнили осадок центрифугированием, снова заменили жидкую фазу (рис. 10*а*, *б*), и повторяли эту процедуру очень много раз (при начале видимой пептизации геля мы его промыли раствором нитрата аммония – рис. 10*в*), пока наконец не отмыли ото всех (практически) хлорид-ионов. А проверяли мы это т.н. «хлоридной пробой»: капали в декантированную жидкость раствор нитрата серебра и смотрели, есть ли помутнение (рис. 10*г*). Поскольку AgCl практически нерастворим в воде, с помощью этой качественной реакции обнаруживаются даже небольшие остаточные количества хлорид-ионов.



а



б



в



г

Рис. 10. Отмывание от хлорид-ионов (*а*, *б*), введение раствора нитрата аммония (*в*) и добавление раствора нитрата серебра для «хлоридной пробы» (*г*)

Затем мы высушили гель α -оловянной кислоты до ксерогеля β -оловянной кислоты (24 ч при 50°C) и сделали суспензию ксерогеля в этанольном растворе $\text{Si}(\text{OH})_4$ (рис. 11). Для этого на весах отмеряем 7 г диоксида олова и 5 мл раствора (при расчёте соотношения мы отталкивались от установленного авторами [5] оптимального мольного отношения $[\text{Sn}]/([\text{Sn}] + \text{Si}]$, равного $3/86$; видеозапись фрагмента расчёта доступна по ссылке <https://yadi.sk/i/cxb5yVqqII9ASA>), а затем смешиваем всё это и переливаем в автоклав. Помещаем автоклав в муфель и запускаем его на 24 часа при температуре 150°C . После вытаскиваем автоклав.



а



б





Рис. 11. а – взвешивание вещества для смешивания со спиртом; б – смешивание диоксида олова со спиртом; в – переливание смеси в муфель; г – загрузка муфеля в автоклав; д – начало работы автоклава

Электронные спектры поглощения

Методика записи

Электронные спектры поглощения записаны на спектрометре «Экрос» в нашей школе (рис. 12). Изначально был записан фоновый спектр. В качестве фона использовалась вода и спирт, спектр поглощения которой далее вычитался для получения спектров поглощения только исследуемых веществ.



Рис. 11. Запись электронных спектров поглощения

Для начала я произвёл калибровку спектрофотометра. Затем поместил в него воду для сравнения, а потом наше вещество. Так же я проделал со спиртом вместо воды. Результаты получились разные. Дальше я нашел по графику с помощью формулы запрещённую зону нашего вещества. Спектрофотометр нужен нам, так как наше основное вещество диоксид олова – это полупроводник. Поэтому нам надо определить ширину запрещённой зоны, а также изучить влияние различных сенсibilизаторов на его спектральные свойства.

Результаты

На рис. 13 приведены электронные спектры поглощения (далее ЭСП) геля α -оловянной кислоты (α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; спектр 1) и продуктов его модифицирования пероксидом водорода (спектр 2) либо ацетилацетонатом железа(III) (спектр 3). Видно, что введение обоих модификаторов способствует коагуляции частиц (т.е. увеличению светорассеяния). При этом в спектре смеси с β -дикетонатным комплексом хорошо заметна полоса поглощения около 457 нм, соответствующая π - π^* переходу электронов лиганда. Отметим также, что примерное значение ширины запрещённой зоны, рассчитанное по уравнению линии тренда при

линейной аппроксимации края поглощения в спектре геля $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ находится в приемлемом соответствии с литературными данными [16].

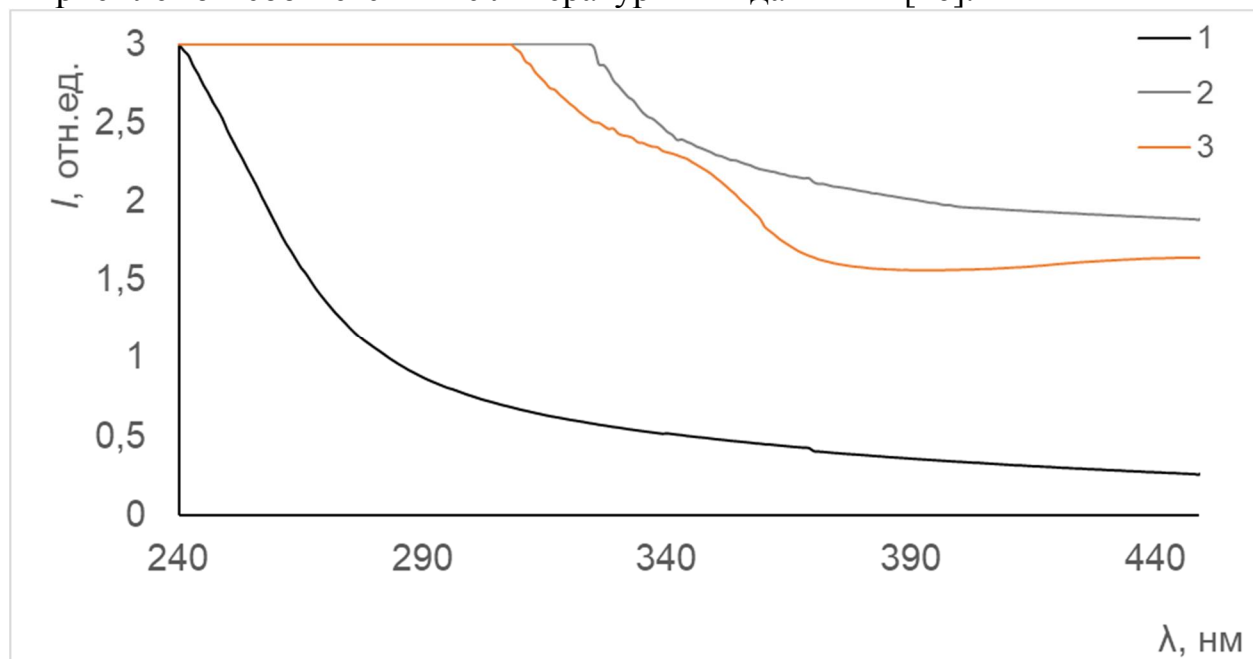


Рис. 13. ЭСП геля α -оловянной кислоты (спектр 1) и продуктов его модифицирования пероксидом водорода (спектр 2) либо ацетилацетонатом железа(III) (спектр 3)

Теперь добавим к рассмотрению спектры смесей $\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (рис. 14, спектр 4) и $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (рис. 14, врезка и спектр 5).

Обращает на себя внимание то, что интенсивность светорассеяния в «белой» области спектра $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, модифицированного совместно и $\text{Fe}(\text{acac})_3$, и H_2O_2 , оказалась меньше, чем в смесях, содержащих каждый модификатор по отдельности (хотя и больше, чем для немодифицированного геля $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В сочетании с отсутствием полосы поглощения β -дикетоната в спектрах обеих смесей, содержащих одновременно и $\text{Fe}(\text{acac})_3$, и H_2O_2 , это может указывать на частичное окислительно-восстановительное взаимодействие (т.е. взаимоуничтожение) ацетилацетонат-ионов и пероксогрупп.

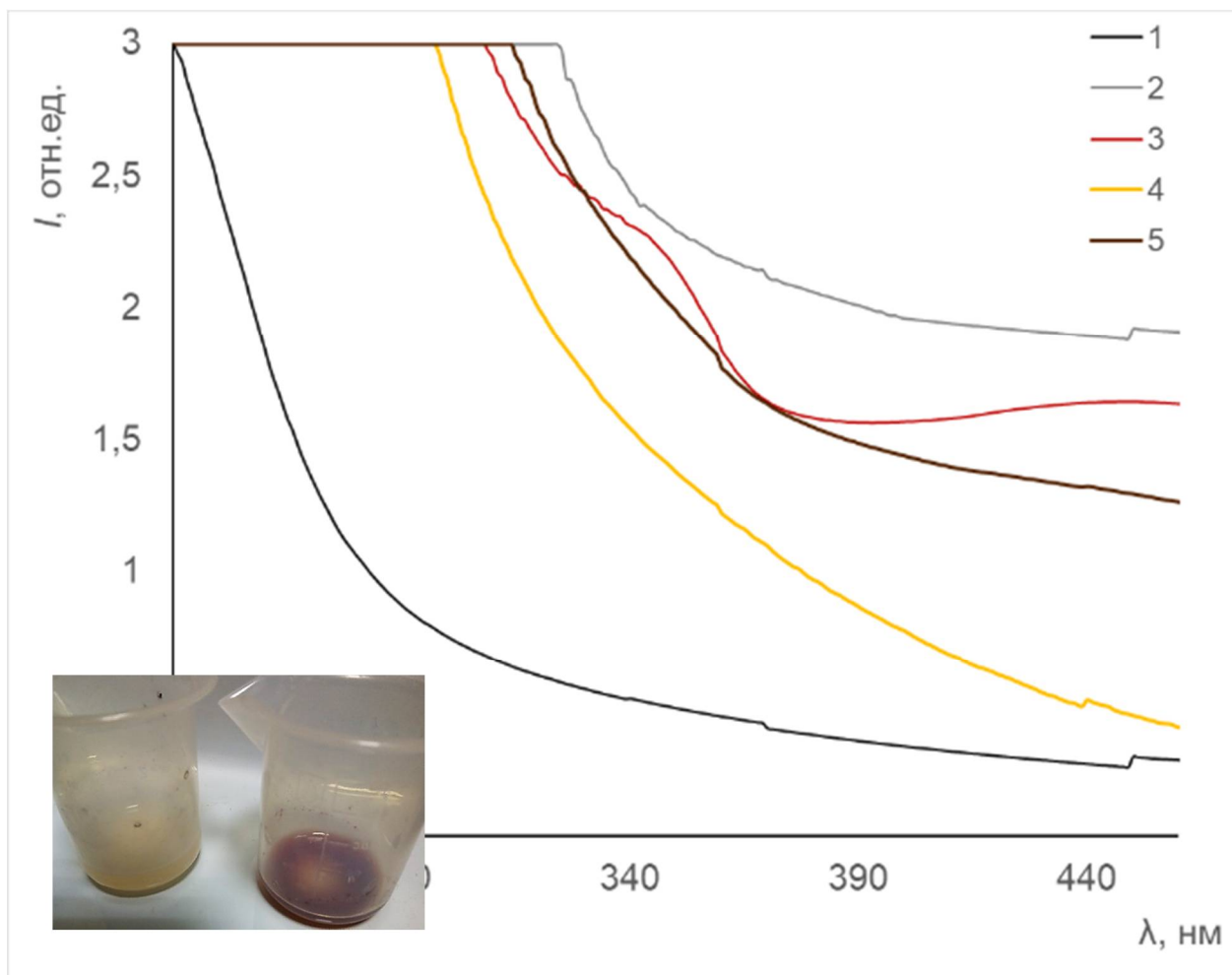


Рис. 14. ЭСП смесей α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (спектр 1), α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ (спектр 2) α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{acac})_3$ (спектр 3), $\text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (спектр 4), а также α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (спектр 5); на врезке приведён внешний вид смесей α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{acac})_3$ (справа; красного цвета) и α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{acac})_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (слева; практически неокрашенная)

Для проверки этого предположения мы записали серию спектров, полученных введением по каплям 36–37%-ного раствора H_2O_2 в порцию геля α - $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{acac})_3$ объёмом 5 мл. Данная серия спектров приведена на рис. 15. Видно, что по мере увеличения количества введённого H_2O_2 происходит монотонный гипсохромный сдвиг упомянутой полосы: 457 нм без H_2O_2 , 450 нм с 2 каплями H_2O_2 (конц.), 430 нм с 4 каплями H_2O_2 (конц.) и, наконец, полное наложение на край поглощения в УФ диапазоне после добавления 6 капель H_2O_2 (конц.). Это косвенно подтверждает предположение о протекании ОВР между ацетилацетонат-ионами и пероксогруппами, но главное – делает возможным получение геля с заданным положением максимума поглощения, что м.б. крайне перспективным для дальнейшего получения фотоактивируемых сенсоров из данного сенсibilизированного геля.

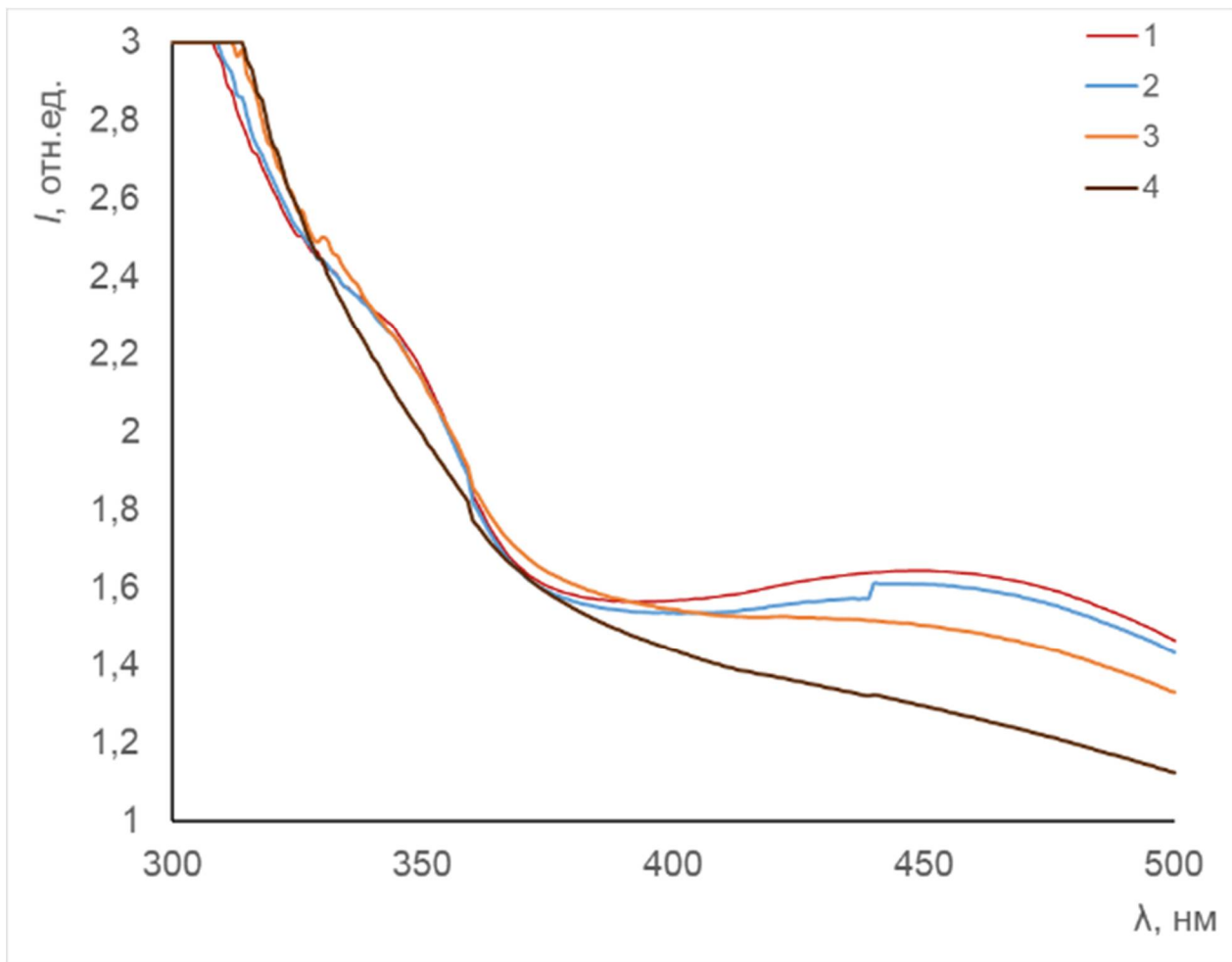


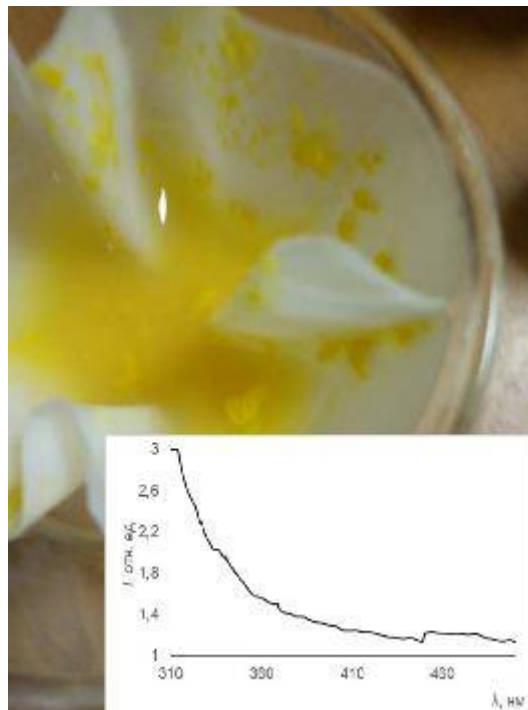
Рис. 15. ЭСП смеси $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{асас})_3$ (спектр 1) и её же после добавления: 2 капель 37%-го H_2O_2 (спектр 2), 4 капель 37%-го H_2O_2 (спектр 3), 6 капель 37%-го H_2O_2 (спектр 4)

Теперь рассмотрим упомянутый в литобзоре модификатор тетраизопропоксид титана(IV) ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ или $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$). Когда мы добавили 97%-й изопропанольный раствор этого вещества к смеси $\alpha\text{-SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$, она саморазогрелась до закипания. Мы оставили её 5 минут покипеть в раковине (видео доступно по ссылке <https://yadi.sk/i/aSKMJ3Tq4utxQ>), после чего разбавили холодной водой. При этом выпал хорошо фильтруемый ярко-жёлтый порошкообразный осадок (рис. 16а), а надосадочная жидкость оказалась почти неокрашена (рис. 16б). Последнее указывает на практически полное отсутствие пероксогрупп в жидкой фазе, поскольку даже их микромолярные количества образуют с атомами $\text{Ti}(\text{IV})$ ярко окрашенные комплексы (что давно используется в аналитической химии для обнаружения даже следовых количеств взрывоопасных пероксидных соединений в органических эфирах). Данный процесс в точности повторяет поведение реакционной смеси перед выпадением в осадок наночастиц «пероксофазы» оксида титана(IV) (сверхструктура к анатазному полиморфу TiO_2 , но в отличие от него кристаллизуется в ромбической сингонии – [17]). Объяснение м.б. таким. Титан(IV) – катализатор разложения H_2O_2 (как и $\text{Fe}(\text{III})$). Но этот процесс разложения – экзотермический. Поэтому

реакционная смесь сильно нагревается, что усиливает эндотермический процесс гидролиза оксо-форм титана(IV). Конечный продукт этого гидролиза – диоксид титана. Но из-за крайне высоких значений констант устойчивости пероксокомплексов Ti(IV) часть пероксогрупп, как лиганды в составе этих комплексов, внедряются в формирующуюся титаноксидную кристаллическую решётку, дополнительно стабилизируются за счёт этого и, соответственно, «переживают» высокую температуру кипящей реакционной смеси. И в дальнейшем пероксогруппы сохранялись даже при многочасовом отжиге «пероксо-фазы» при 400°C. С другой стороны, именно поверхностные хелатные пероксокомплексы защищали наночастицы «пероксо-фазы» от агрегации, что видимо происходит и здесь. Значит, полученный осадок также перспективен для дальнейшего изучения и применения для создания новых фотоактивируемых сенсоров. Напоследок отметим, что именно высокая активность как Ti(IV), так и Fe(III) в качестве катализаторов разложения H₂O₂ позволяет не сомневаться в стабильности конечных продуктов, которые будут получены из всех рассмотренных смесей. Все пероксогруппы, которые не были стабилизированы энергией кристаллической решётки и т.д., разложились (либо, конечно, прореагировали с β-дикетонатами).



a



б

Рис. 16. Вид реакционной смеси (α -SnO₂·nH₂O+H₂O₂ +Ti(OiPr)₄) после кипячения и разбавления водой (а); отделение твёрдой фазы этой смеси фильтрованием (б) и ЭСП её жидкой фазы (врезка)

Выводы

Мы пока не сумели, как надеялись изначально, охарактеризовать и практически применить именно просинтезированный нами сенсорный наноматериал, но все задачи, перечисленные в начале работы, мы выполнили.

1. Собрали электрическую цепь с датчиком газоанализатора, светодиодной лентой и пьезоэлементом, создали 3D-модель крепления сенсорной системы к БПЛА и напечатали её, зафиксировали сенсорную систему на БПЛА и установили, что она работоспособна по крайней мере для детектирования паров этанола и изопропанола.

2. Методом электронной спектроскопии поглощения установлено, что:

- введение обоих рассмотренных модификаторов способствует коагуляции;
- интенсивность светорассеяния в «белой» области спектра α -оловянной кислоты, модифицированной совместно и ацетилацетонатом Fe(III), и H_2O_2 , меньше, чем в смесях, содержащих каждый модификатор по отдельности;
- по мере введения пероксида водорода происходит монотонный гипсохромный сдвиг полосы поглощения бета-дикетонат. Это косвенно подтверждает его окисление пероксидом водорода, а главное – делает возможным получение геля с заданным положением максимума поглощения, что крайне перспективно для дальнейшего получения фотоактивируемых сенсоров из данного геля.

Перспективы

Охарактеризовать полученный наноматериал методами БЭТ, СЭМ, РФА; записать с него вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики; нанести его на «болванку» для изготовления датчика.

Совместить возможности новой сенсорной системы, навыков пилотирования дронов и тепловизионной коптерной разведки торфяных очагов.

Получить на основе первично изученных фотосенсибилизированных гелей α -оловянной кислоты новые фотоактивируемые сенсоры.

Список литературы

1. Рамма Р.С. Мир электроники основы силовой электроники / Р.С. Рамма Москва: Техносфера, 2006 – 288 с.
2. Петин В. А. Arduino и Raspberry в проектах Internet of Things / В. А. Петин – Санкт-Петербург: БХВ Петербург, 2019 – 432 с.
3. Хабр [<https://habr.com/ru/post/214839/>]: науч. Форум
4. Технолаб [www.examen-technolab.ru]: учебно-методическое пособие
5. Gulevich D.G., Marikutsa A.V., Rummyantseva M.N., Fabrichnyi P.B., Shatalova T.B., Gas'kov A.M. Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. T. 91. № 10. С. 1671–1679 Gulevich D., Rummyantseva M., Gerasimov E., Marikutsa A., Krivetskiy V., Shatalova T., Khmelevsky N., Gaskov A. Nanocomposites SnO₂/SiO₂ for CO Gas Sensors: Microstructure and Reactivity in the Interaction with the Gas Phase. Materials. 2019. 12. 1096. 10.3390/ma12071096.
6. Г.В. Куксин, М.Л. Крейндлин, Н.А. Коршунов “Рекомендации по тушению торфяных пожаров на осушенных болотах”// Москва: Гринпис России, Всероссийский Институт Повышения Квалификации Лесного Хозяйства 2015 – 109 с.
7. Андреева А.А., Бенеславский А.С., Калинина Д.А., Коршунов Н.А., Косачёва С.В., Крейндлин М.Л., Куксин Г.В., Левин М.Л, Максимова Н.Н., Никитин П.П., Овчинников П.В., Рязанский М.В., “Справочник добровольного лесного пожарного” // Москва: Гринпис России, Всероссийский Институт Повышения Квалификации Лесного Хозяйства 2015 – 153 с.
8. Анисимов О.В., Воронков В.П., Катаев Ю.Г., Максимова Н.К., Черников Е.В. Сенсоры газов на основе тонких пленок SnO₂, легированные иттрием и серебром. // Труды IV Международной конференции “Актуальные проблемы электронного приборостроения” (АПЭП-98).- Новосибирск.- 1998.- т.4.- с.85-88.
9. Анисимов О.В., Максимова Н.К., Черников Е.В, Филонов Н.Г., Кострубов Ю.В. Влияние сурьмы на электрические и газочувствительные свойства диоксида олова. // Труды V Международной конференции “Актуальные проблемы электронного приборостроения” (АПЭП-2000).- Новосибирск.- 2000.- с.134-136.
10. Proc. of the third international symposium “Application of the conversion research results for international cooperation” (Sibconvers 99).- Томск.- 1999.- т.2.- с.491–493
11. Rummyantseva M., Nasriddinov A., Krivetskiy V., Gaskov A. Light-assisted low temperature formaldehyde detection at sub-ppm level using metal oxide semiconductor gas sensors // Proceedings. 2019. V. 14. No. 1. P. 37
12. Кузьмичева Г.М., Оболенская Л.Н., Савинкина Е.В. Способ приготовления титаноксидного фотокатализатора, активного в видимой области спектра: пат. 2520100 Рос. – 2014

13. Krivetskiy V. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M. Chemical modification of nanocrystalline tin dioxide for selective gas sensors // *Russian Chemical Reviews*. — 2013. — Vol. 82, no. 10. — P. 917–941
14. D.W. Barnum, Electronic absorption spectra of acetyl-acetonato complexes— I: Complexes with trivalent transition metal ions // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1961. V. 21 Nos 3–4. PP. 221–237
15. М.Н. Япрынецв, Р.А. Любушкин, С.М. Алифанова и др. Получение объёмного композита на основе наночастиц $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-SiO}_2$ и его электропроводность // *Журнал нано- и электронной физики*. 2015. Т.7, №4. 7 стр.
16. O. Mounkachi, E. Salmani, M. Lakhal, H. Ez-Zahraouy, M. Hamedoun, M. Benaissa, A. Kara, A. Ennaoui, A. Benyoussef, Band-gap engineering of SnO_2 // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. V. 148. PP 34–38
17. 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