

УДК 62–11

РАЗВИТИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОДАТЧИКОВ ДЛЯ НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ



А.Е. ВОРОБЬЕВ^{1*},
проректор по науке
и инновациям
Атырауского
университета нефти и
газа, доктор технических
наук, профессор



ЧЖАН ЛЯНЬЦЗЫ²,
аспирант Китайского
нефтяного университета



К.А. ВОРОБЬЕВ³,
бакалавр Российского
университета дружбы
народов

¹Атырауский университет нефти и газа,
Республика Казахстан, 060027, г. Атырау, ул. Баймуханова, 45а

²Китайский нефтяной университет,
Китай, 102249, г. Пекин, 18 проспект Фусюе, район Чанпин

³Российский университет дружбы народов,
Российская Федерация, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Показано развитие конструктивных особенностей нанодатчиков для нефтяной отрасли. Описана базовая конструкция нанодатчиков и механизм их работы. Представлено распределение нанодатчиков по классам в зависимости от принципов и механизмов действия и работы, а также используемых материалов и конструкции. Раскрыта конструкция нанодатчиков давления, температуры и химического состава исследуемых флюидов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанодатчики, классификация, принципы и механизмы работы, конструкция, материалы.

*Автор для переписки. E-mail: fogel_al@mail.ru

МҰНАЙ ӨНДІРІСІНЕ АРНАЛҒАН НАНОСЕНСОРЛАРДЫҢ КОНСТРУКЦИЯЛЫҚ МҮМКІНДІКТЕРІН ДАМУ

А.Е. ВОРОБЬЕВ¹, АМГУ-нің ғылым және инновациялар жөніндегі проректоры, техника ғылымдарының докторы, профессор

ЧЖАН ЛЯНЬЦЗЫ², аспирант

К.А. ВОРОБЬЕВ³, бакалавр

¹ Атырау мұнай және газ университеті
060027, Қазақстан Республикасы, Атырау қ. Баймұқанов көш., 45а

² Қытай мұнайхимиялық университеті,
102249, Қытай, Бейжің, 18 Фусюе даңғылы, Чанпин ауданы

³ Ресей халықтар достығы университеті
117198, Мәскеу қ. Миклухо-Маклай көш., 6

Мұнай өнеркәсібіне арналған наносенсорлардың конструкциялық ерекшеліктерінің дамуы көрсетілген. Наносенсорлардың негізгі конструкциясы және олардың жұмыс механизмі сипатталған. Наносенсорларды сыныптар бойынша бөлу, жұмыстың және пайдаланудың принциптері мен тетіктеріне, сондай-ақ қолданылатын материалдар мен конструкцияларға байланысты ұсынылады. Зерттелетін флюидтардың қысым, температура және химиялық құрамына арналған наносенсорлардың конструкциясы көрсетілді.

НЕГІЗГІ СӨЗДЕР: наносенсорлар, жіктеу, жұмыс принциптері мен механизмдері, конструкция, материалдар.

DEVELOPMENT OF DESIGN FEATURES OF NANO SENSORS FOR OIL INDUSTRY

A.Y. VOROBIEV¹, Doctor of Technical Sciences, Professor, Vice-Principal Science and Innovation

CHANG LIAN JIE², Ph.D. candidate

K.A. VOROBIEV³, bachelor

¹Atyrau Oil and Gas University
45A, M. Baimukhanov street, Atyrau city, 060027, Republic of Kazakhstan

²China University of Petroleum
18 Fuxue Road, Changping, Beijing, 102249, China

³Peoples' Friendship University of Russia
6, Miklukho-Maklay Street, Moscow, 117198, Russia.

Development of design features of Nano sensors for oil industry is demonstrated. Basic design of Nano sensors for Oil Industry is described. The distribution of Nano Sensors by classes depending on the principles and mechanisms of action and operation, as well as the materials and design used is presented. The design of Nano Sensors for pressure, temperature and chemical composition of the studied fluids is disclosed.

KEY WORDS: nano sensors, classification, principles and mechanisms of operation, design, materials.

Нанодатчиком является специальное устройство, изготовленное с применением нанотехнологий, обладающее наноразмерностью и предназначенное для качественной и количественной оценки параметров окружающей среды [1–3].

Эти нанодатчики обычно включают в себя три основных элемента [4].

1. **Рецепторный слой** (рисунки 1), представляет собой распознающий чувствительный элемент – различные химические соединения, способные селективно взаимодействовать с объектом исследования (газом, аналитом и др.), который необходимо обнаружить.

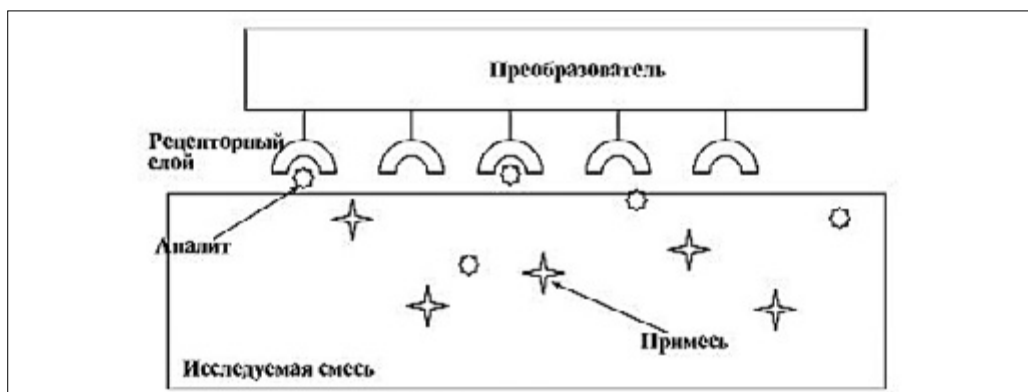


Рисунок 1 – Блок-схема наносенсора [4]

2. **Измерительный преобразователь (гайисег)**, который преобразует физическое (механическое) и химическое взаимодействие химических веществ или физико-механических воздействий с рецептором на поверхности наносенсора в электрический сигнал, с определенными параметрами и характеристиками.

3. **Система усиления, обработки, передачи и отображения** полученного от наносенсора электрического или другого сигнала.

В современных нанодатчиках на формирование рабочего сигнала влияют как качественно-количественные показатели окружающей среды (температура, давление, скорость миграции флюидов, содержание химических элементов, величина рН и др.), так и природа, структура и геометрические размеры наночастиц чувствительных элементов, на которые исследуемая среда воздействует [5]. Так, компоненты интерфейса по геометрическому признаку (размерности) могут иметь размеры в пределах 10–100 нм (таблица 1).

Таблица 1 – Характерные масштабы нанодатчиков [5]

Фрагмент	Размер, м
Тонкопленочные электроды	$<10^{-8}$
Ультрамикроэлектроды	$10^{-8} - 10^{-6}$
Микроячейки	$10^{-7} - 10^{-6}$
Хемосорбционные слои адатомы, органические адсорбаты и т.д.)	$10^{-10} - 10^{-9}$

При этом все существующие в настоящее время нанодатчики можно разделить на два больших класса [6].

Первый класс. Наноустройства, которые на основе проявления существующих физических принципов и механизмов преобразуют различные по характеру и степени проявления внешние воздействия в отдельные электрические рабочие сигналы. От традиционных электронных датчиков их отличает использование в качестве чувствительных элементов наночастиц или некоторых модифицированных веществ на их основе.

Второй класс. Фотометрические и химические наносенсоры, которые в большинстве случаев непосредственно взаимодействуют (реагируют) с молекулами веществ или электромагнитными полями. Такие нанодатчики, с помощью некоторых оптических эффектов (например, эффекта люминесценции), сигнализируют о наличии в исследуемой среде искомым химическим соединений. Для «чтения» показаний наносенсоров зачастую необходим источник света (например, лазер и светочувствительное устройство).

При этом чувствительные элементы наносенсоров могут изготавливаться на основе весьма разнообразных наноматериалов (в том числе – углеродных нанотрубок, полимеров, металлов и их оксидов и др.), а их измерительные преобразователи основываться на использовании рефрактометрического, кондуктометрического, люминесцентного или какого-то другого метода измерений [1].

Одними из первых наносенсоров были разработаны датчики на основе углеродных нанотрубок, т. к. их электронные свойства позволяют существенно облегчить реакции электронного переноса и обеспечить повышение электрохимической чувствительности применяемых модифицированных ими материалов. Поэтому углеродные нанотрубки довольно широко используют в различных наноустройствах в качестве электродов [7, 8].

Так, электроды, модифицированные углеродными нанотрубками, стабильно демонстрируют хорошие электроаналитические свойства [8]: высокую чувствительность, низкий фоновый ток, широкую область идеальной поляризуемости, пониженное перенапряжение и незагрязняемую поверхность.

Необходимо отметить, что стандартный диаметр нанотрубок обычно составляет несколько нанометров, а максимальная длина – порядка 20 см [6]. По своей сути отдельная нанотрубка представляет собой одну гигантскую молекулу. В результате этого межатомные силы, соединяющие атомы углерода в нанотрубках, значительно превышают силы межмолекулярного взаимодействия, а потому нанотрубки, как правило, обладают повышенной механической прочностью и другими весьма важными свойствами.

Один из первых работающих наносенсоров, предназначенных для определения значений массы, был создан на основе нанотрубки в 1999 г. [6, 7]. С его помощью можно определить вес даже одной молекулы или атома. Для этого измеряется резонансная частота нанотрубки с прикрепленной на ее конце молекулой и без нее (рисунки 2). По разности значений измеренных частот и определяют массу молекулы.

При этом реальное значение частоты колебаний будет зависеть от величины массы маятника. С помощью этого нанодатчика можно взвешивать даже отдельные атомы.

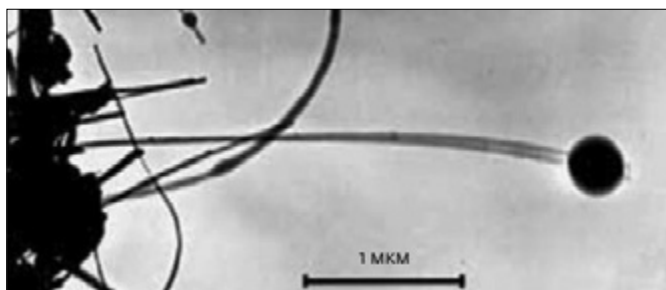


Рисунок 2 – Наносенсор, на основе вибрирующей нанотрубки со сферическим грузом [6]. Измеренная масса груза – 22 ± 6 фг

Электрические свойства нанотрубок также изменяются при механической деформации или при химическом (адсорбционном) поглощении молекул каких-либо веществ, а также при воздействии на них электромагнитной или световой энергией [6].

Так, при контакте платинового зонда атомно-силового микроскопа (АСМ) с отдельной нанотрубкой, практически одновременно между ZnO и платиной формируется барьер Шоттки, в результате происходит генерация электрических импульсов (рисунок 3).

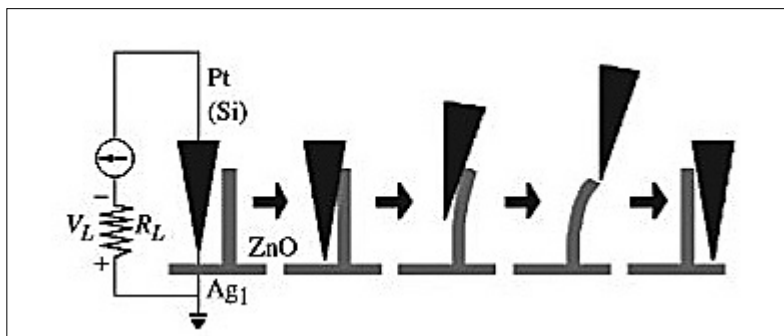


Рисунок 3 – Схема формирования электрического сигнала в цепи «зонд АСМ – нанотрубка ZnO» [4]

Это обусловлено тем, что когда зонд изгибает нанотрубку, то одна ее сторона растягивается, а противоположная – сжимается. В соответствии с пьезоэлектрическими свойствами ZnO на противоположных сторонах изгибананотрубки возникают электрические заряды [4]. В соответствии с законами поляризации пьезоэлектрика эти заряды имеют разные знаки. Таким образом, используя механическую энергию движения зонда, цепочка нанотрубок генерирует электрический ток.

При переходе зонда к стороне нанотрубки, заряженной отрицательно, диод Ш включается в прямом направлении и по цепи идет электрический ток [4]. То есть, цепочка нанотрубок генерирует электрический ток, используя механическую энергию движения зонда.

В дальнейшем, на основе полупроводниковой нанотрубки был разработан полевой нанотранзистор (рисунок 4а), где нанотрубка является его каналом, а контакты на ее концах – истоком и стоком электронов [6, 7]. При этом изменяя значение величины напряжения на затворном электроде, можно целенаправленно управлять электрическим током в цепи «сток-исток».

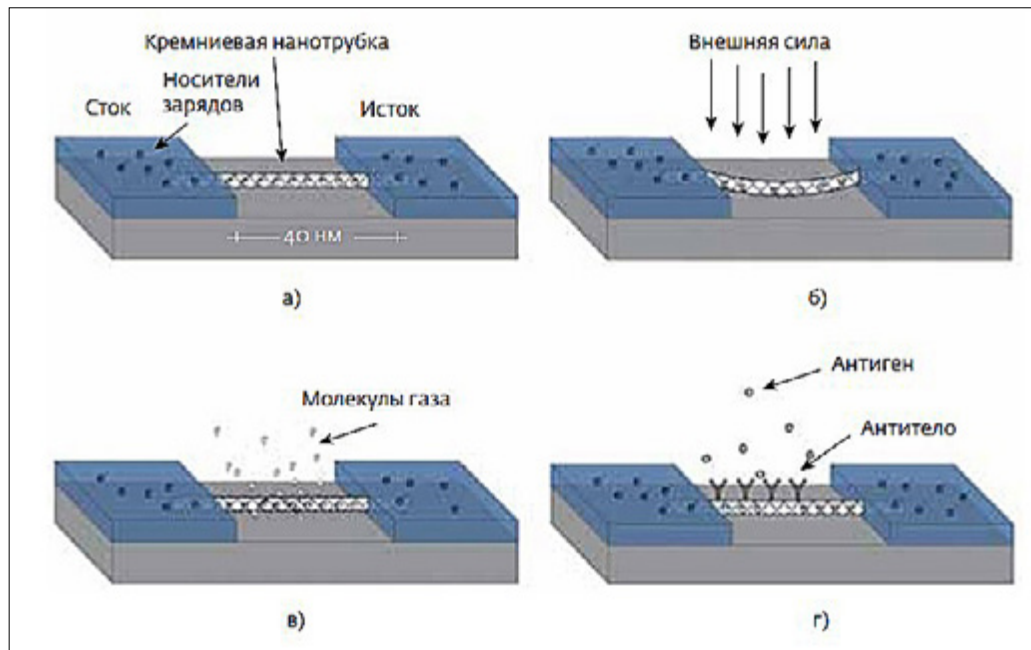


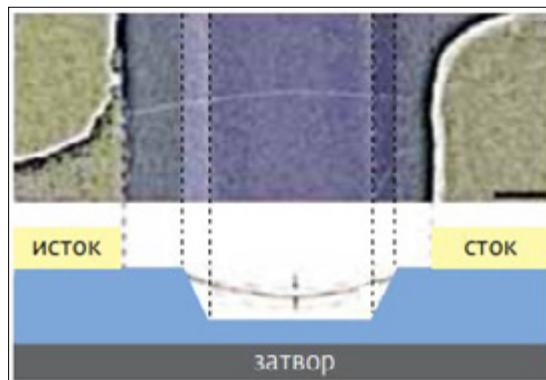
Рисунок 4 – Элементарные нанотрубочные сенсоры [6]: транзистор из нанотрубки (а), физический сенсор (б), химический сенсор (в), биологический сенсор (г)

Если к такой нанотрубке приложить механическое усилие, которое несколько ее изогнет, то величина порога переключения транзистора сразу же изменится (см. рисунок 4б). В соответствии с этим принципом, были созданы электромеханические нанодатчики количественного измерения значений давления прикладываемой силы и величины происходящего при этом пространственного смещения [6]. В частности, группа исследователей из университета Корнелла (США) создала электромеханический резонатор, способный определять даже очень малые значения прикладываемой к нему силы (рисунок 5).

Так, с его помощью можно детектировать возможное смещение нанотрубки всего на 0,5 нм от исходного пространственного положения. Кроме этого, приложив определенное напряжение к затворному электроду, нанотрубку можно подтянуть до нужной степени упругости, либо обеспечить ее периодические колебания [6].

Химические нанодатчики используются в основном для определения значения концентрации химических соединений в исследуемой среде, а также для выявления их молекулярного состава [6].

Принцип действия таких наноустройств обычно основан на свойстве неко-



**Рисунок 5 – Электромеханический нанорезонатор [6].
Длина нанотрубки – 1,5 мкм**

торых материалов (например, нанотрубок или других чувствительных элементов датчиков) изменять свои исходные электрические характеристики (прежде всего, сопротивление) при взаимодействии с молекулами или атомами определенного типа (рисунок 6) [6].

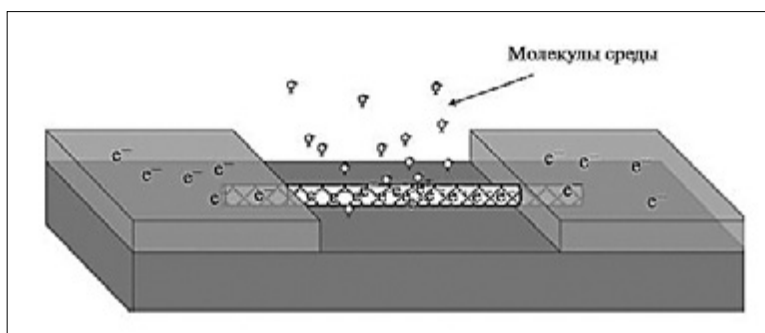


Рисунок 6 – Механизм взаимодействия чувствительного элемента нанодатчика с молекулами или атомами окружающей среды

При этом химический нанодатчик также может быть выполнен на основе нанотрубочного транзистора (см. рисунок 4в). А при попадании молекулы-донора (например, NH_3) внутрь p-проводящей нанотрубки происходит рекомбинация носителей ее электрического заряда. В результате электрическая проводимость нанотрубки сразу же уменьшится, а пороговое напряжение сместится в сторону отрицательных значений [6]. Напротив, воздействие на наносенсор молекул-акцепторов (O_2 , NO_2 и др.) приведет к быстрому увеличению значения энергопроводимости и смещению величины порога в положительную сторону.

Первый нанотрубочный газовый датчик был создан в 2000 г. В нем использовалась полупроводниковая нанотрубка, выращенная методом химического осаждения (CVD) на подложке SiO_2/Si [6]. При воздействии газов NO_2 и NH_3 значение электрической проводимости такой нанотрубки несколько изменялось.

При этом время отклика нанодатчика (при концентрации NO_2 равной 200 ppm) составляет от 2 до 10 сек. [6]. Для восстановления до первоначального состояния этому наносенсору требуется около 12 ч. при нормальной температуре, повышение же температуры до 200°C уменьшает это время до 1 ч.

Значение чувствительности нанотрубок к исследуемым химическим соединениям можно повысить посредством функционализации, т. е. модификации с помощью наночастиц более чувствительных веществ (соединений).

В частности, нанодатчик, чувствительный элемент которого имел покрытие из вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, был предложен для определения химических соединений с довольно низкой энергией адсорбции при нормальной температуре [6]. Для чего это устройство было оснащено ионизационным измерительным преобразователем, с катодом из углеродных нанотрубок длиной 8 мкм.

В данном случае для количественных измерений применялась технология с отрицательным коронным разрядом. Под действием электрического тока углеродные нанотрубки испускают электроны, которые сталкиваясь с молекулами окружающей газообразной среды, их ионизируют [6]. Измеренное значение электрического напряжения между анодом и катодом, при котором возникает отрицательный коронный разряд, и соответствует реальной величине концентрации химических соединений.

Исследователями из университета Питтсбурга (США) был разработан довольно необычный нанодатчик определения концентрации кислорода, обладающий двойной системой индикации (рисунок 7а).

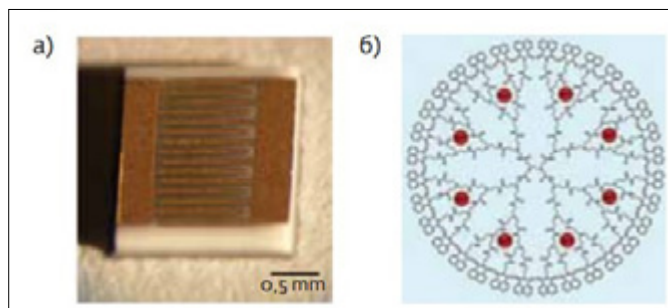


Рисунок 7 – Внешний вид газового датчика на модифицированных нанотрубках (а), дендример с катионами европия (б) [6]

В этом приборе нанотрубки были модифицированы с помощью дендримеров, содержащих катионы европия Eu^{3+} (см. рисунок 7б). Сами по себе полимерные дендримеры довольно инертны, но их целесообразно использовать как своеобразные контейнеры для хранения молекул и атомов различных активных веществ. В результате нанотрубки, модифицированные таким образом европием, при воздействии кислорода или другого активного элемента, либо вещества, изменяют свои первоначальные электрические свойства и одновременно меняются флуоресцентные свойства чувствительной пленки нанодатчика [6].

В последнее время, кроме нанотрубок в качестве чувствительных элементов в нанодатчиках, стали использовать различные органические и неорганические пленки. Научный анализ имеющейся в настоящее время в этой области информации позволяет разделить нанодатчики, функционирующие на основе чувствительных полимеров, на три основные группы [9]:

- устройства с чувствительными элементами, содержащими покрытие только из одного вида полимера;
- устройства с чувствительными элементами, содержащими покрытие из полимера одного вида, с нанесением на него слоя другого материала (зачастую – модифицированного);
- устройства с чувствительными элементами, содержащими покрытие из композиционного материала на основе полимеров (мультиполимер).

При этом в качестве покрытия чувствительного элемента нанодатчиков часто используются органические соединения: полипиррол, тефлон, полианилин, полиакриловая кислота и полиметилметакрилат (работающие на акустических колебаниях, за счет объемного расширения («набухания») покрытия чувствительного элемента и изменения его массы), поли-2-гидроксиэтилметакрилат, политиофен, поли-3-гексилтиофен, силикоксан и др.

Так, в журнале Американского химического общества от 6 апреля 2005 г. описана принципиальная конструкция нанодатчика (*рисунок 8*), разработанная для быстрого анализа газовой смеси, сформированная на основе электропроводящих полимерных пленок, созданных из наночастиц полианилина.

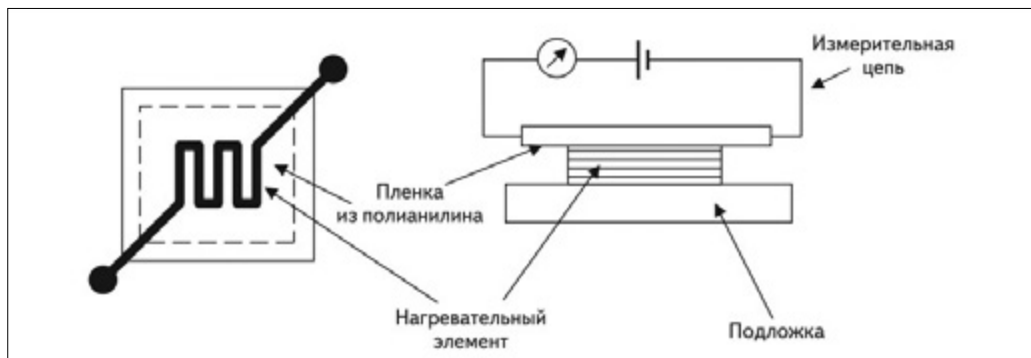


Рисунок 8 – Схема газогононано датчика на основе полианилина [10]

При изготовлении такого нанодатчика на изолирующей подложке была размещена пластинка нагревательного элемента, которая затем покрывалась пленкой из полианилина, способной эффективно адсорбировать молекулы различных газов [10].

Принцип действия этого нанодатчика в том, что при нагревании полианилиновой пленки величина ее электрической проводимости меняется в зависимости от состава газовой смеси, молекулы которой полианилин адсорбирует [10].

На *рисунке 9* показана схема еще одного нанодатчика, представляющего особую многослойную структуру, содержащую диэлектрическую подложку (1), для

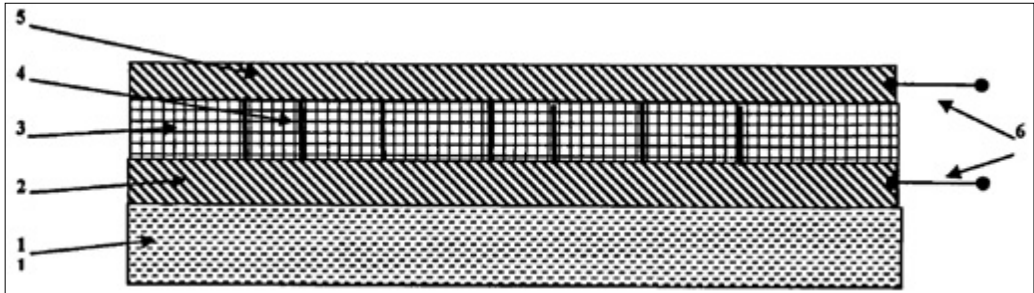


Рисунок 9 – Многослойный нанодатчик [11]

которой могут быть использованы пластины из кремния, ситалла, слюды, стекла и др. На поверхность диэлектрической подложки (1) нанесен тонкий (толщиной до 100 нм) металлический слой (2) [11]. На его поверхность нанесена пленка из функционального полимерного материала (3), содержащего особую наноструктуру (4). На поверхности слоя (3) формируется второй (верхний) металлический слой (5). Металлические слои (2) и (5) предназначены для подачи на слой функционального полимерного материала (3) разности электрических потенциалов, а также для обеспечения протекания электрического тока. Проводники (6) и (7) предназначены для обеспечения электрического соединения между датчиком и контрольно-измерительными приборами.

На *рисунке 10* показан нанодатчик давления, представляющий многослойную структуру. В его конструкции имеется пленка (3), содержащая наноструктуру типа «квантовая нить» (4). Металлические слои (2) и (5) предназначены для обеспечения протекания электрического тока через слой (3) в режиме измерения величины давления [11]. Кроме этого металлический слой (5) дополнительно выполняет функцию упругой мембраны для передачи давления от измеряемой среды к чувствительному слою (3).

Нанодатчик давления (*см. рисунок 10*) работает следующим образом. Первоначально слой (3) находится в состоянии с максимальным электрическим сопротивлением. Но при увеличении внешнего давления происходит уменьшение величины электрического сопротивления этого слоя (3), обусловленное весьма высокой

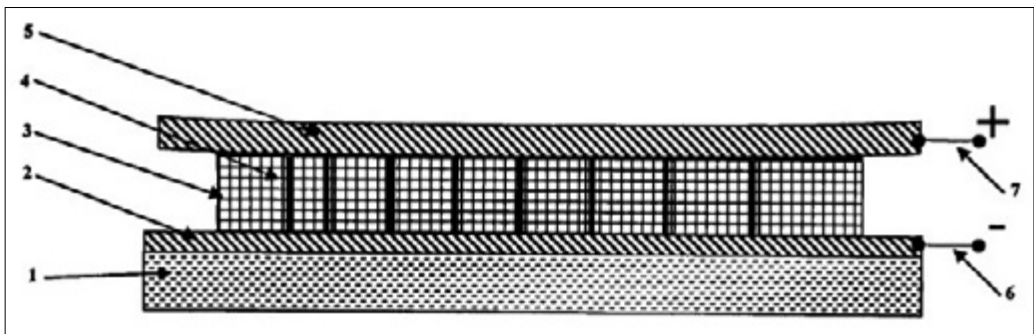


Рисунок 10 – Многослойный нанодатчик давления [11]

чувствительности содержащейся в нем наноструктуры к одноосному давлению [11]. Относительное изменение электрического сопротивления нанодатчика служит мерой оценки величины давления, действующего на него, а от значения величины электросопротивления зависят параметры силы электрического тока, измеряемого внешним измерительным прибором, подключенным к проводникам (6) и (7).

На *рисунке 11* показан многослойный нанодатчик температуры, в котором слой (3) содержит наноструктуру типа «квантовая нить» (4) [11]. Проводники (6) и (7) служат для протекания электрического тока через слой (3) в режиме измерения температуры.

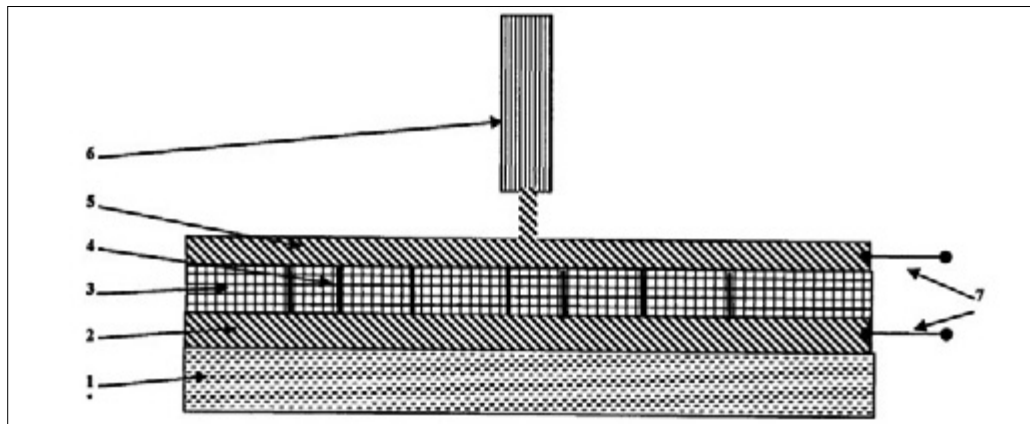


Рисунок 11 – Многослойный нанодатчик температуры [11]

Чувствительный элемент нанодатчика температуры расположен на подложке (1) и представляет собой трехслойную структуру, состоящую из двух металлических слоев и расположенной между ними тонкой (толщина должна находиться интервале от 500 нм до 3 мкм) пленки (3) [11]. С внешней средой, температуру которой необходимо измерять и контролировать, нанодатчик соединен термозондом (8).

В основе своей работы этот нанодатчик использует такое известное электрофизическое явление, как эффект дистанционного переключения, индуцированного изменением граничных условий [11]. Суть этого явления заключается в том, что при изменении температуры происходит изменение параметров потенциального барьера на границе «полимер–металл», что проявляется в виде изменения величины инжекционного тока, протекающего через эту границу.

Выбором количественного соотношения значений работ выхода электрона из пары «полимер–металл» добиваются большего изменения электрического тока в заданном интервале температур, который регистрируется внешними измерительными приборами, подключенным к проводникам (6) и (7) [11].

На *рисунке 12* показан нанодатчик состава флюида, представляющий собой аналогичную многослойную структуру. Металлический слой (2) содержит наноструктуру типа «квантовая яма» (4), соединенную с металлическим слоем (5) [11]. Проводники (6) и (7) служат для протекания электрического тока через слой (3) в режиме измерения состава флюидов.

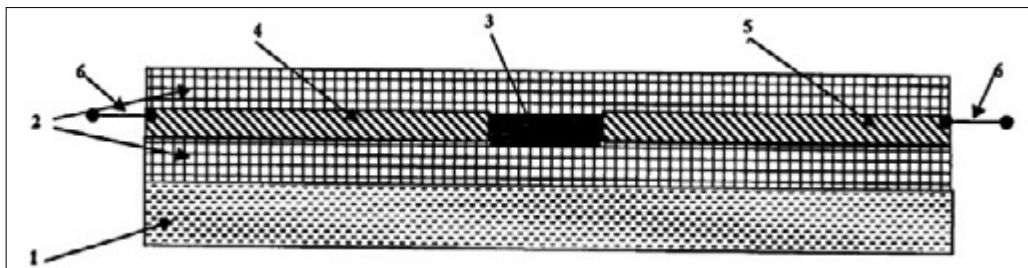


Рисунок 12 – Многослойный нанодатчик состава флюидов [11]

Важной особенностью и достоинством рассматриваемого технического решения является то, что в его конструкции нет необходимости прямого контактирования чувствительного элемента с измеряемой средой [11], т. к., по правилу Вольты, изменение электрохимического потенциала материала зонда индуцирует необходимые изменения инжекционного тока в структуре «металл-полимер-металл».

Нанодатчик химического состава флюида (см. рисунок 12) относится к потенциометрическому типу.

Величина образуемого электрического тока зависит от значения электросопротивления чувствительного элемента (3) нанодатчика по формуле $I = U/R$, где: I – ток, U – разность потенциалов, R – сопротивление чувствительного элемента (3) электрическому току [11]. При этом сопротивление чувствительного элемента (3) изменяется в зависимости от химического состояния среды, с которой контактирует этот нанодатчик, т. е. от концентрации тех или иных веществ.

Механизм этой чувствительности обеспечивается за счет того, что в конструкции такого датчика предусмотрено наличие «квантовой ямы», заполненной квазидвумерной плазмой свободных электронов, обладающих весьма высокой подвижностью [11]. Потому любое внешнее энергетическое воздействие будет влиять на значение их подвижности и, соответственно, на величину электрического сопротивления чувствительного элемента.

Физика этого явления заключается в следующем. В таком нанодатчике молекулы детектируемого вещества на поверхности пленки (3) формируют слой, который образует электрическое поле, величина которого зависит от его плотности (количество молекул в слое на отдельный элемент поверхности) или от концентрации молекул вещества в потоке флюида [11]. При воздействии на квазидвумерный электронный газ, находящийся внутри чувствительного элемента, величина сопротивления элемента сразу же изменяется, вызывая изменение электрического тока (как правило, в сторону его увеличения), которое регистрируется электронной схемой, по принципу действия близкой к схеме вольтметра. При наличии предварительной калибровки «электрический ток–концентрация вещества» можно установить реальную величину концентрации вещества в потоке флюида.

Среди нанодатчиков с чувствительными элементами на основе металлов целесообразно выделить три основные группы [9]:

- чувствительные элементы располагают покрытием только из оксида металла (группа 1.1);

- чувствительные элементы содержат покрытие из слоя оксида металла с нанесением слоя другого материала (группа 1.2);
- чувствительные элементы обладают покрытием из композитного материала на основе оксида металла (группа 1.3).

В настоящее время покрытие чувствительных элементов наноустройств группы 1.1 выполняют из оксида цинка, оксида кадмия, диоксида олова, диоксида титана и триоксида железа [1,12]. Например, Dong Q. и др. разработали нанодатчик, чувствительный элемент которого обладает покрытием из наночастиц диоксида олова. Размер этих наночастиц от 2,8 до 26 нм. При температуре чувствительного элемента выше 300°C данное наноустройство демонстрирует довольно высокую степень селективности измерений паров сжиженного нефтяного газа (СНГ). Кроме этого, Thong L.V. и др. изготовили нанодатчик с чувствительным элементом, содержащим покрытие на основе нанопроволки из диоксида олова.

Patil L.A. и др. разработали нанодатчик с чувствительным элементом, содержащим тонкослойное покрытие из наночастиц оксида цинка. Для определения паров сжиженного нефтяного газа (СНГ) Sivapunniam A. и др. предложили нанодатчик, чувствительный элемент которого обладает покрытием, выполненным из нанопрутков оксида цинка. Ghosh A. и др. применили нанодатчик, чувствительный элемент которого имеет тонкослойное покрытие из наночастиц оксида цинка, в виде «капустного листа».

Bahadur N. и др. создали нанодатчик с чувствительным элементом, содержащим покрытие из наночастиц диоксида титана. Кроме этого Le D.T.T. и др. изготовили нанодатчик, чувствительный элемент которого имеет покрытие из нанопроволки на основе диоксида титана. При этом диаметр такой нанопроволки составляет 10–20 нм, а длина – несколько микрометров.

Salunkhe R.R. и др. для определения паров сжиженного нефтяного газа (СНГ) разработали нанодатчики, чувствительные элементы которых имели покрытие из наночастиц оксида кадмия. Patil D. и др. предложили нанодатчик, чувствительный элемент которого имеет покрытие из нанопрутков триоксида железа [12]. Это наноустройство обладает довольно широким диапазоном измерений $5 \cdot 10^{-4}$ – 0,006%.

Нанодатчики группы 1.2, в свою очередь, можно подразделить на три подгруппы [9]:

- чувствительные элементы содержат покрытие из слоя оксида металла с нанесением на него слоя металла (подгруппа 1.2.1);
- чувствительные элементы обладают покрытием из слоя оксида металла с нанесением на него слоя другого оксида металла (подгруппа 1.2.2);
- чувствительные элементы имеют покрытие из слоя оксида металла с нанесением на него слоя неорганического соединения (подгруппа 1.2.3).

В частности, в настоящее время покрытие чувствительных элементов наноустройств подгруппы 1.2.1 выполняют из слоя оксида металла и слоя платины или палладия [1]. Так, Haridas D. и др. разработали нанодатчики, чувствительные элементы которых имеют покрытие из слоя наночастиц на основе диоксида олова с нанесением на него слоя наночастиц платины. При этом толщина слоя наночастиц диоксида олова составляет 90 нм, а слоя наночастиц платины – варьирует от двух до 20 нм.

Необходимо отметить, что чувствительность количественного измерения паров сжиженных нефтяных газов (СНГ) напрямую зависит от толщины слоя наночастиц металла, а также от использования ультрафиолетового излучения [9]. Так, при температуре равной 220°C, воздействие паров СНГ с концентрацией 0,02% приводит к определенному изменению (примерно в 5000 раз) выходного сигнала от чувствительного элемента, содержащего покрытие из слоя наночастиц платины толщиной 10 нм. Вместе с тем, при облучении чувствительного элемента этого же наносенсора ультрафиолетовым светом (длина волны 365 нм) при контакте с парами СНГ той же концентрации сопровождается изменением выходного сигнала в 4400 раз, но уже при нормальной температуре.

Sivapunniam A. и др. разработали нанодатчик, чувствительный элемент которого имеет покрытие, выполненное из слоя нанопрутков оксида цинка, с нанесением на него слоя на основе наночастиц платины.

Salunkhe R.R. и др. изготовили нанодатчик с чувствительным элементом, содержащим покрытие из слоя нанопрутков на основе оксида кадмия с нанесением на него слоя из наночастиц палладия. Наличие в покрытии такого чувствительного элемента слоя наночастиц палладия существенно снижает температуру измерений паров СНГ, соответствовавшую его наибольшей чувствительности, а также несколько увеличивает селективность этого процесса.

Так, в отличие от устройства, чувствительный элемент которого имеет покрытие только из нанопрутков оксида кадмия, наибольшая чувствительность измерений рассматриваемого наноустройства приходится на более низкую (275, а не 425°C) температуру [1].

Примером нанодатчиков подгруппы 1.2.2 служит устройство с чувствительным элементом, содержащим относительно толстослойное покрытие из слоя наночастиц диоксида олова с нанесением на него слоя наночастиц триоксида железа [9, 12]. Так, при температуре равной 350°C чувствительность такого элемента на воздействие паров СНГ с концентрацией 0,1% значительно повышается, что приводит к усилению выходного сигнала в 1990 раз.

В качестве примера нанодатчиков подгруппы 1.2.3 можно привести устройство, чувствительный элемент которого имеет покрытие из слоя нанопрутков оксида цинка с нанесением на него слоя наночастиц станната цинка [1].

Среди элементов группы 1.3 целесообразно выделить 3 отдельные подгруппы [9]:

- чувствительные элементы обладают покрытием из композитного материала на основе металла и оксида металла (подгруппа 1.3.1);
- чувствительные элементы имеют покрытие из композитного материала на основе двух оксидов металла (подгруппа 1.3.2);
- чувствительные элементы содержат покрытие из композитного материала на основе оксида металла и углеродных нанотрубок (подгруппа 1.3.3).

Так, зачастую, покрытие чувствительных элементов наноустройств подгруппы 1.3.1 изготавливают из композитного материала на основе оксида какого-либо металла в сочетании с палладием, серебром или цезием [1]. В частности, Thomas B. и др. разработали нанодатчики с чувствительными элементами, содержащими

тонкослойное покрытие из композитного материала на основе наночастиц диоксида олова и цезия (до 4%). При этом наибольшей чувствительностью к концентрации паров СНГ обладает нанодатчик, покрытие чувствительного элемента которого было выполнено с 2% наночастиц цезия, а их размер соответствует значению 18 нм.

Singh P. и др. разработали нанодатчик с чувствительным элементом, содержащим относительно толстослойное покрытие из композитного материала на основе нанопрутков оксида цинка в совокупности с наночастицами палладия. При этом соотношение длины и диаметра этих нанопрутков имеет величину 10.

Для определения паров СНГ Bahadur N. и др. предложили нанодатчики, чувствительные элементы которых имеют мезопористое покрытие из композитного материала на основе наночастиц диоксида титана в совокупности с наночастицами серебра (0,05; 0,5 и 5% мол.).

Примерами устройств подгруппы 1.3.2 могут служить нанодатчики, чувствительные элементы которых имеют тонкослойное покрытие из композитного материала на основе наночастиц [9]: диоксида олова и оксида меди, диоксида олова и оксида палладия, диоксида олова и триоксида железа [12], а также диоксида олова и триоксида лантана. Кроме того нанопустройства с чувствительными элементами, содержащими тонкослойное покрытие из композитного материала на основе наночастиц диоксида олова в совокупности с наночастицами диоксида платины (0,1 и 1%), характеризующиеся довольно высокой чувствительностью измерений содержания паров СНГ, предложили Hieu N.V. и др.

В качестве примера нанопустройств подгруппы 1.3.3 можно привести нанодатчик с чувствительным элементом, содержащим тонкослойное покрытие из композитного материала на основе наночастиц (размер 10 нм) диоксида олова в совокупности с равномерно распределенными в покрытии чувствительного элемента многослойными углеродными нанотрубками [1].

Классическое определение нанопроволоки означает объект, обладающий уменьшением размера по двум координатам до величины, сравнимой с длиной волны Де-Броля (десятки нанометров) [4]. Такое соотношение в геометрических размерах приводит к определенному квантованию энергетического спектра электронов по этим двум координатам, со всеми вытекающими свойствами и последствиями.

Принцип действия таких наносенсоров основан на способности сверхтонкого полупроводника изменять свою исходную электропроводимость (кондактанс) при изменении зарядового состояния на его поверхности [4].

Физический смысл используемых явлений заключается в способности сверхтонкого (в виде нанопроволоки) полупроводника изменять свое первоначальное электросопротивление в зависимости от количества и качества (знак + или -) заряженных частиц, которые собираются на его поверхности [4].

Так, если диаметр полупроводника намного превышает длину экранирования $\lambda < d$, то приповерхностный слой вносит незначительный вклад в общую величину проводимости [4]. Соответственно и изменения значения электропроводимости при изменении зарядового состояния поверхности также будут довольно незначительными. В результате изменение величины электропроводимости полупроводника

можно охарактеризовать соотношением $\Delta G/G = \lambda/d$, а для цилиндрического полупроводника с радиусом R : $\Delta G/G = \lambda/R$.

Так, при уменьшении диаметра полупроводниковых нанопроволочек до значений, сравнимых с длиной экранирования Дебая, кардинально увеличивается отношение поверхности к объему и, начиная с радиуса $R < 40$ нм, поверхностные заряды довольно сильно изменяют значение изначальной электропроводности нанопроволок, выполненных из Si [4].

На этой теоретической основе был разработан нанодатчик, из кремниевой нанопроволоки, конструкция которого изображена на *рисунке 13*.

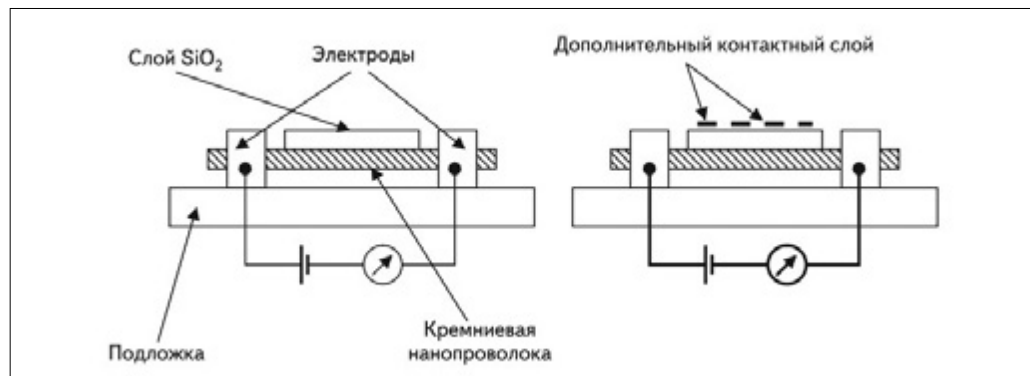


Рисунок 13 – Конструкция нанодатчика на основе кремниевой нанопроволоки [10]

Как известно, кремний на воздухе окисляется, покрываясь слоем SiO_2 . Вследствие этого изменяются многие его первоначальные электрические характеристики (в частности, значение электропроводности). Если поместить окисленную кремниевую нанопроволоку в газовую или жидкую среду, то на ее поверхности будут осаждаться молекулы газа или растворенных в жидкой среде химических веществ (соединений), что также изменяет величину первоначальной электропроводности такого нанодатчика [10]. В общем случае изменение величины электропроводности зависит от типа и количества осажденных из окружающей среды молекул или атомов. При этом, если предварительно покрыть окисленную кремниевую нанопроволоку специально подобранным веществом (химическим соединением), то получится нанодатчик, позволяющий количественно измерять определенную характеристику среды и обнаруживать искомые молекулы различных веществ.

Так, например, для создания нанодатчика, определяющего значение кислотности окружающей среды, необходимо покрыть поверхность нанопроволоки 3-аминопропил-этоксисиланом (АПЭТС). Это вещество образует монослой толщиной в одну молекулу, с выступающими наружу группами NH_2 [10]. В зависимости от значения кислотности измеряемой среды такие аминогруппы отдают в раствор или присоединяют из него один протон, изменяя величину поверхностного заряда монослоя, что тотчас же сказывается на величине кондактанса (I/U) подобного нанодатчика. Таким образом, получается очень точный нанодатчик значений pH.

Если необходимо зафиксировать присутствие в среде каких-либо определенных химических веществ (соединений), то нанопроволоку датчика покрывают слоем антител, специфичных только к этим веществам, и аналогично следят за происходящим изменением контактанса.

Также в качестве нанодатчиков могут быть использованы нанонити некоторых металлов. Так, в Ливерморской национальной лаборатории (Lawrence Livermore National Laboratory) разработали двухкомпонентную систему для быстрого определения в растворах наличия различных веществ (химических соединений). Для этого по специальной технологии изготавливаются никелевые нанонити, на которые электрохимическим методом осаждается штрих-код из чередующихся золотых и серебряных полосок (рисунки 14). Вся необходимая информация кодируется шириной и расположением этих полосок вдоль нити. Затем эти нанонити связываются с комплексами антител, специфичными к определенным молекулам химических соединений.

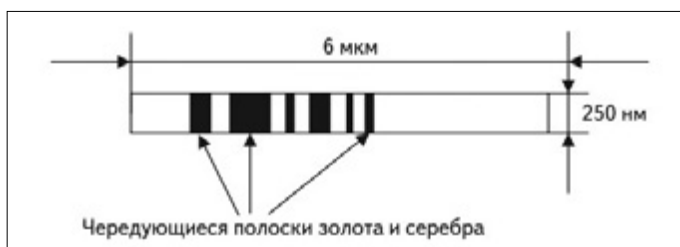


Рисунок 14 – Нанонити из Ni, меченые штрих-кодом [10]

После обработки исследуемым веществом, при соединении с молекулами-мишенями, эти комплексы начинают светиться в ультрафиолетовом диапазоне [10].


В качестве нанодатчиков могут использоваться различные нанокристаллы (кластеры), активность которых обусловлена изменением морфологии и энергии граничных орбиталей молекул субстратов, а также электронного состояния атомов металла в кластере [5].

Среди известных и уже довольно многочисленных наноустройств особую важную роль играют нанодатчики, позволяющие измерять различные параметры окружающей среды, особенно в местах не всегда доступных макроустройствам. Кроме того, переход от датчиков обычного размера к нанодатчикам был обусловлен необходимостью повышения их чувствительности, селективности и возможности для дальнейшей 100% автоматизации производства и компьютерной обработки получаемых электрических сигналов [4].

Так, с помощью нанодатчиков, выполненных в виде наносенсоров, можно с довольно высокой точностью регистрировать происходящие непосредственно в нефтяном пласте изменения давления и температуры, концентрации или объема различных веществ (химических соединений), миграции флюидов (нефть, вода или газ) и ее скорости. Кроме этого можно регистрировать значения гравитационной силы, электромагнитных полей, их взаимодействия и т. д., все это в каком-либо ограниченном объеме (вплоть до отдельного кластера, т. е. наноуровня) [10].

Необходимо также отметить, что с уменьшением размеров датчиков изменяется и идеология их промышленного использования. Так, в результате незначительных размеров нанодатчики могут быть связаны с регистрирующими макроустройствами дистанционно, что приводит их к абсолютной автономии [10]. Поэтому они могут довольно свободно циркулировать в продуктивном пласте.

Созданные инновационные наработки, потенциально позволяющие добывать значительно больше нефти на одних и тех же эксплуатируемых месторождениях, предполагают введение в продуктивные коллекторы сотен миллионов углеродных нанокластеров [13, 14]. Эти наноустройства способны целенаправленно изменять свою химическую и молекулярную структуру и сигнализировать о том, с каким веществом они взаимодействуют – нефтью, сероводородом, водой или другими субстанциями (химическими соединениями).

Кроме этого, закачиваемые ими в литосферу «нанодокладчики» будут иметь «штрих-коды», указывающие на время, проведенное в литосфере [3, 15]. Эти «штрих-коды» также важны для нефтяников – они покажут, как глубоко залегает месторождение нефти и газа. Так, если, к примеру, подобные наноустройства проведут в литосфере три месяца и обнаружат лишь воду, а через девять месяцев – уже нефть, то это будет означать, что последняя находится несколько глубже. 

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бузановский В.А. Наносенсоры для мониторинга паров сжиженного нефтяного газа // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. – 2012. – № 9. – С. 14–17. [Buzanovsky V.A. Nanosensors for monitoring vapors of liquefied petroleum gas // automation, telemechanization and communication in oil industry. – 2012. – № 9. – P. 14–17.]
- 2 Воробьев А.Е. Наночастицы, наноактюаторы и молекулярные моторы в освоении аквальных газогидратов. LambertAcademicPublishing. Mauritius, 2018. – 83 с. [Vorobyev A.E. Nanoparticles, nanoactuator and molecular motors in the development of aquatic gas hydrates. Lambert Academic Publishing. Mauritius, 2018. – 83 p.]
- 3 Воробьев А.Е., Гладуш А.Д. Импортозамещающие нанотехнологии в топливно-энергетическом комплексе России. – М.: РУДН, 2014. – 158 с. [Vorobyov A.E., Gladush A.D. Import-Substituting nanotechnologies in the fuel and energy complex of Russia. – Moscow: RUDN, 2014. – 158 p.]
- 4 Неизвестный И.Г. Полупроводниковые нанопроволочные сенсоры // Микроэлектроника. – 2009. – Т. 38. – № 4. – С. 243–259. [Neizvestnyiy I.G. Semiconductor nanowire sensors // Microelectronics. – 2009. – Vol.38. – № 4. – P. 243–259.]
- 5 Будников Г.К., Широкова В.И. Термин «нано» в электроанализе модная приставка или новый этап его развития? // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 8. – С. 732–740. [Budnikov G.K., Shirokova V.I. The term «nano» in electroanalysis a fashionable prefix or a new stage of its development? // Journal of analytical chemistry. – 2013. – Vol. 68. – № 8. – P. 732–740.]
- 6 Шейкин М. С точностью до молекулы: виды и принципы работы наносенсоров // Электроника. – 2011. – № 1. – С. 46–53. [Sheikin M. Up to the molecule: types and principles of nanosensors // Electronics. – 2011. – No. 1. – 46–53.]
- 7 Воробьев А.Е., Лысенкова З.В., Тралбесси С.Б. Становление современного рынка наноиндустрии. – М.: МИРЭА, 2017. – 68 с. [Vorobyov E.A., Lysenkova Z.V., Travessa

- S.B. The formation of modern market of nanotechnology. – Moscow: MIREA, 2017. – 68 p.]
- 8 Фармани А., Мортазави С.Ш. Наносенсор на основе многостенных углеродных нанотрубок и рубеоановой кислоты для сверхчувствительного количественного определения висмута в подземных водах и почве // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 2. [Farmani A., Mortazavi S.Sh. Nanosensor based on multi-walled carbon nanotubes and Romanovoj acid for ultrasensitive quantitative determination of bismuth in groundwater and soil // Russ. – 2017. – Vol. 53. – № 2.]
 - 9 Бузановский В.А. Последние результаты разработок газовых сенсоров на основе полимеров // ЗиПМ. – 2012. – № 2. – С. 16–25. [Buzanovsky V. The latest results of the development of gas sensors based on polymers. – 2012. – № 2. – P. 16–25.]
 - 10 Грибачев В. Наносенсоры // Компоненты и технологии.– 2009. – № 4. – С. 21–24.
 - 11 Патент РФ N 120139. Скважинный датчик, содержащий нанодатчик давления, нанодатчик температуры, химический нанодатчик Авторы.год. бюллетень. [The patent of the Russian Federation No. 120139. Downhole sensor containing the nanoduct pressure, nanoduct temperature, chemical nanoduct]
 - 12 Воробьев А.Е., Портнов В.С., Макат Д.К., Сайлаубек Н.Н., Мукашева Л.С. Особенности физико-химических свойств наноминералов железа // Труды университета КарГТУ. – 2015. – N 4. – С. 42–45. [Vorobyev A.E., Portnov V.S., Makat D.K., Salambek N.N., Mukasheva L. S. Peculiarities of physical-chemical properties of nanominerals iron // Proceedings of the University of the University. – 2015. – N 4. – P. 42–45.]
 - 13 Воробьев А.Е., Малюков В.П. Наноявления и нанотехнологии при разработке нефтяных и газовых месторождений. – М.: РУДН, 2009. – 106 с. [Vorobyev A. E., Malyukov V. P. Nanoalloy and nanotechnology in the development of oil and gas fields. – М.: RUDN, 2009. – 106 p.]
 - 14 Нефть и нанотехнологии: больше черного золота // http://www.3dnews.ru/news/neft_i_nanotehnologii_bolshe_chernogo_zolota. [Oil and nanotechnology: more black gold]
 - 15 Наночастицы: разнообразие, особенности и возможности применения // <chrome-extension://oemmnndcblbdoiebfnladdacbfmadadm/http://www.inbi.ras.ru/education/manuals/Nanoparticles.pdf>. [Nanoparticles: diversity, features and applications]

