ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2015
Seria: ORGANIZACJA I ZARZĄDZANIE z. 79 Nr kol. 1930

Andrzej NOWROT, Jarosław JOOSTBERENS
Politechnika Śląska
Katedra Elektryfikacji i Automatyzacji Górnictwa
andrzej.nawrot@polsl.pl; jaroslaw.joostberens@polsl.pl

WPŁYW NAJNOWSZYCH OSIĄGNIĘĆ MIKROELEKTRONIKI ORAZ NANOTECHNOLOGII NA BEZPIECZEŃSTWO PROCESÓW PRZEMYSŁOWYCH

Streszczenie. W ciągu ostatnich dziesięciu lat nastąpił silny rozwój nanotechnologii, co w konsekwencji zaowocowało powstaniem nowych materiałów oraz układów elektronicznych, w tym kolejnej generacji sensorów. Zastosowanie nowych rozwiązań już dzisiaj istotnie wpływa na wzrost wydajności procesów przemysłowych oraz ich bezpieczeństwo. W artykule przedstawiono analizę najnowszych osiągnięć m.in. w dziedzinie nanotechnologii w kontekście nowych aplikacji. Znaczna część zaprezentowanych rozwiązań znajduje lub znajdzie zastosowanie m.in. w przemyśle wydobywczym i energetycznym.
Słowa kluczowe: nanotechnologia, czujniki, mikroelektronika

THE INFLUENCE OF RECENT MICROELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY RESEARCH FOR INDUSTRIAL PROCESSES SAFETY

Summary. In the past ten years there has been a strong development of nanotechnology, which in turn led to the creation of new materials, electronics devices and next sensors generation. The new applied solutions significantly affect on the progress in the performance of industrial processes and their safety. The paper presents an analysis of the latest developments in the field of nanotechnology and their new applications. A large part of the presented technologies are already applied or they will be applied in the future, inter alia, in the mining industry and energy sectors.
Keywords: nanotechnology, sensors, microelectronics

1. Wstęp

Nanotechnologia stanowi stosunkowo nową dyscyplinę naukową, która szczególnie intensywnie rozwija się od początków naszego wieku. Dzięki niej powstają nowe produkty, m.in. urządzenia o potencjale aplikacyjnym w szeroko rozumianym przemyśle. Istotną grupę stanowią tutaj sensory oparte na nanotechnologiach, które mogą być wykorzystywane do detekcji gazów powstających w różnych procesach przemysłowych, np. w podziemnej części kopalń węglowych i rud miedzi oraz w zakładach chemicznych. Podstawową zaletą nowego typu sensorów jest możliwość wbudowania w strukturę układu scalonego elementu detekcyjnego – nanomateriału, wykazującego czułość na dany składnik lub składniki otaczającej go atmosfery gazowej. W takim rozwiązaniu, za pomocą jednego chipu następuje pomiar wielkości mierzonej, wzmocnienie i kondycjonowanie sygnałów pomiarowych oraz analogowy lub cyfrowy interfejs, który umożliwia komunikację z mikrokontrolerem lub modułem transmisji radiowej. Przyczynia się to miniaturyzacji całego układu pomiarowego i znacznego zmniejszenia jego poboru mocy. Jest to szczególnie istotne w przypadku sensorów przystosowanych do pracy w atmosferze wybuchowej, która występuje w górnictwie węglowym oraz przemyśle chemicznym. Mniejszy pobór mocy, mniejsza ilość wydzielonego ciepła oraz możliwość wielogodzinnej pracy autonomicznej (z wykorzystaniem zasilania bateryjnego) znacznie poszerzają możliwości przemysłowego systemu pomiarowego. W szczególności nowa sieć pomiarowa może zawierać znacznie większą liczbę czujników, co umożliwia większą gęstość ich rozmieszczenia i w konsekwencji dokładniejsze monitorowanie nadzorowanego obszaru. W wielu przypadkach fakt ten wpływa na podniesienie poziomu bezpieczeństwa danego procesu przemysłowego.

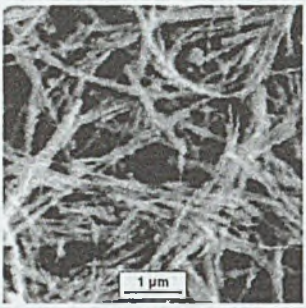
2. Nanomateriały i nanotechnologia

Nanotechnologia jest terminem obejmującym projektowanie, tworzenie oraz użytkowanie materiałów mających przynajmniej jeden wymiar, którego naturalną jednostką miary jest nanometr. Materiały o takiej strukturze można tak zaprojektować, aby wykazywały pożądane własności fizyczne, chemiczne czy biologiczne, dzięki ograniczonej wielkości tworzących je cząstek [3]. Obecnie istnieje wiele sposobów otrzymywania nanomateriałów w zależności od zakładanych własności i składu chemicznego otrzymywanych produktów. Najogólniejszy podział tych metod to: bottom-up, czyli agregacja, wzrastanie nanostruktur atom po atomie oraz bottom-down, czyli rozdrabnianie, rozdzielanie cząstek celem redukcji wymiarów. Zagadnienia te zostały szczegółowo opisane w pracy [3]. Do nowatorskich metod syntezy nanomateriałów należą te, które wykorzystują promieniowanie mikrofalowe lub

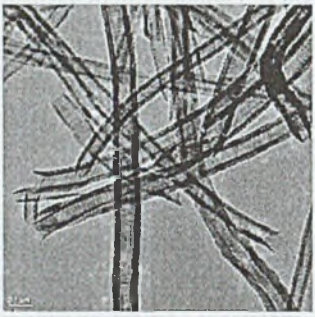
sonochemię [5]. Ostatnia z nich umożliwia zdecydowane skrócenie czasu i obniżenie temperatury wytwarzania nanomateriałów. Technologia ta polega na poddaniu reagentów w cieczy (np. w wodzie) działaniu ultradźwięków o znacznym natężeniu. Dzięki temu w cieczy powstaje kawitacja – zjawisko polegające na powstawaniu (wzrastaniu) pod wpływem ultradźwięków o dużym natężeniu pęcherzyków kawitacyjnych, a następnie na ich zapadaniu się (kolapsie), czemu towarzyszy powstanie fali uderzeniowej. Typowy czas zapadania się tych pęcherzyków w wodzie wynosi ok. 10^{-7} s, dla częstotliwości generowanych ultradźwięków 500 kHz oraz ok. 10^{-5} s, dla częstotliwości 20 kHz [2]. Wnętrze pęcherzyków kawitacyjnych wypełnione jest parami (otaczającej cieczy - roztworu) o ciśnieniu rzędu 1000 barów i temperaturze 6000 K [7]. Warunki te umożliwiają zaistnienie reakcji chemicznych, które nie zaszłyby bez działania ultradźwięków. Przy tym ciecz, w której zachodzi reakcja sono chemiczna, ma praktycznie temperaturę pokojową. Ta nowatorska metoda syntezy nanomateriałów jest stosowana od blisko 10 lat w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej. Należy zaznaczyć, że wytwarzanie mikrostruktur lub nanostruktur pod kątem sensoryki miało miejsce na Politechnice Śląskiej już w latach 90. XX wieku [8], gdy zsyntetyzowano mikrostrukturę SnO_2 o potencjalnym zastosowaniu w detekcji NO_2.

Do najważniejszych cech nanomateriałów należy wysoka wartość rozwinięcia powierzchni właściwej, rzędu od kilkudziesięciu do kilkuset m^2 na jeden gram masy wytworzonego materiału. Aby uzmysłowić sobie rząd wielkości tego parametru, załóżmy, że pewien lity materiał (ciało stałe) jest umieszczony na łyżeczce do herbaty wypełniając niemal całkowicie jej objętość, a jego masa jest rzędu kilku gramów. Wówczas całkowita powierzchnia zewnętrzna tego materiału będzie wynosiła kilkanaście cm^2, czyli ok. 10^{-3} m^2. W przypadku wypełnienia objętości łyżeczki nanomateriałem o całkowitej masie ok. 1 g, całkowita powierzchnia tego materiału (suma powierzchni wszystkich nanostruktur, np. nanodrutów wchodzących w objętość makroskopowej próbki nanomateriału) będzie rzędu 10^2 m^2, czyli o wymiarach pomieszczenia mieszkalnego 10 m x 10 m. Na podstawie powyższego eksperymentu myślowego można stwierdzić, że w objętości kilku cm^3 nanomateriału „zawinięta" jest powierzchnia rzędu 100 m^2, czyli 10^5 razy większa w stosunku do litego materiału. Głównie ta własność oraz uwidaczniające się dodatkowo efekty kwantowe decydują o niezwykłych cechach nanomateriałów. Cząsteczki różnych gazów adsorbują na powierzchni nanostruktur wpływając na ich parametry elektryczne i optyczne. Ponieważ, jak wyjaśniono powyżej, w próbce o niewielkich wymiarach zlokalizowana jest ogromna powierzchnia, więc efekt sensoryczny wpływu gazów na własności nanomateriałów ulega zdecydowanemu nasileniu. Na rys. 1 zaprezentowano przykładowe zdjęcie otrzymanych sonochemicznie nanodrutów SbSI, wykonane mikroskopem elektronowym [5]. Materiał ten oprócz postaci „nano" jest półprzewodnikiem i ferroelektrykiem, co dodatkowo czyni go atrakcyjnym ze względu na duży potencjał aplikacyjny w mikro- i nanoelektronice.

Rozwinięcie powierzchni właściwej nanodrutów kserożelu hydrożelu SbSI wynosi ok. 75 m^2/g. Na rys. 2 przedstawiono nanorurki węglowe – jeden z najpopularniejszych nanomateriałów na świecie.



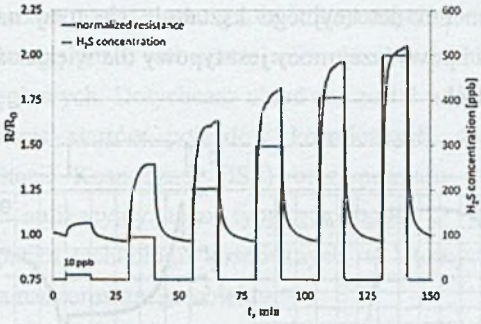
Rys. 1. Zdjęcie nanodrutów kserożelu hydrożelu SbSI wykonane mikroskopem elektronowym Hitachi S-4200
Fig. 1. SEM micrographs of nanowires of SbSI hydrogel
Źródło: Na podstawie pracy [5].



Rys. 2. Zdjęcie nanorurek węglowych wykonane mikroskopem elektronowym
Fig. 2. TEM micrographs of carbon nanotubes
Źródło: Leonhardt, Leibniz Institute, Dresden Germany.

3. Własności sensoryczne nanomateriałów i nanosensory

Atmosfera gazowa otaczająca nanomateriały moduluje m.in. ich parametry elektryczne i optyczne. W zależności od składu chemicznego oraz struktury krystalicznej nanocząstek (w tym nanodrutów i nanorurek) wykazują one różną czułość na różne gazy. W zdecydowanej większości przypadków istnieją gazy o takim składzie, że dany nanomateriał wykazuje na nie czułość zdecydowanie większą niż dostępne w handlu, dedykowane im, konwencjonalne czujniki. Na rys. 3 zaprezentowano charakterystyki czasowe zmiany unormowanej rezystancji pod wpływem siarkowodoru dla nanodrutów CuO [6].



Rys. 3. Wpływ różnych stężeń siarkowodoru na unormowaną rezystancję nanodrutów CuO zawartych w prototypowym, laboratoryjnym modelu sensora tego gazu

Fig. 3. The influence of different concentrations of hydrogen sulphide for CuO nanowires normalized resistance in the nanosensor prototype

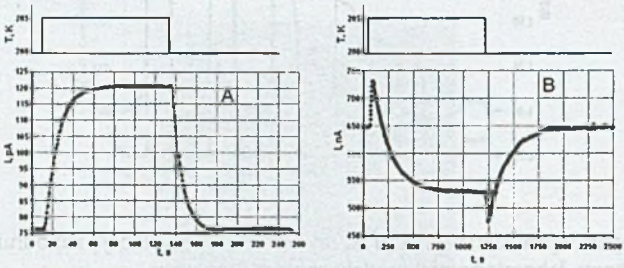
Źródło: Charakterystyka na podstawie pracy [6].

W charakterystyce z rys. 3 na szczególną uwagę zasługuje zdolność wykrywania przez nanodruty CuO stężeń siarkowodoru na poziomie kilku ppb, co stanowi wartość o 2 rzędy wielkości mniejszą od rozdzielczości pomiarowej dostępnych w handlu najwyższej jakości przemysłowych czujników tego gazu [10]. Otwiera to drogę do opracowania przyrządów pomiarowych, które mogą znaleźć zastosowanie we wczesnym wykrywaniu źródeł wypływu siarkowodoru w górnictwie rud miedzi lub zakładach chemicznych.

Odmienną grupę stanowią nanomateriały ferroelektryczne, których reprezentantem są nanodruty SbSI. Materiały te wykazują większą zdolność adsorbowania cząstek polarnych w porównaniu do innych nanomateriałów. Własność ta może zostać wykorzystana do detekcji bardzo niskich stężeń pary wodnej w gazach technicznych lub stosowanych w przemyśle farmaceutycznym. W przypadku nanodrutów SbSI zdolność wykrywania pary wodnej jest na poziomie kilku tysięcy razy mniejszym od niepewności pomiarowej dostępnych w handlu wysokiej klasy przemysłowych czujników wilgotności [11]. Na rys. 4 przedstawiono charakterystykę czasową natężenia prądu płynącego przez próbkę zbudowaną z nanodrutów hydrożelu SbSI podczas zmiany temperatury podłoża próbki z 280 K do 285 K dla atmosfery suchej (A) oraz atmosfery zawierającej parę wodną (B).

Istotną cechą charakterystyk z rys. 4 jest odmienny jakościowo i ilościowo wpływ zmiany temperatury w zależności od wilgotności atmosfery otaczającej próbkę. W przypadku z rys. 4A zmiana natężenia prądu jest typowa jak dla półprzewodnika, którym jest SbSI. Natomiast dla wilgotnej atmosfery (rys. 4B) występują dwa konkurujące mechanizmy: zmiana przewodności elektrycznej półprzewodnika, podobnie jak dla suchej atmosfery, oraz wzrost i spadek liczby zaadsorbowanych cząsteczek i jonów wody, które wnoszą wkład do przewodnictwa elektrycznego. Wartości natężenia prądu elektrycznego na charakterystykach z rys. 4 są uzyskiwane w próbce o wymiarach rzędu kilku milimetrów, przy napięciu zasilania

20 V. Pobór mocy elementu detekcyjnego kształtuje się tutaj na poziomie od 10^{-10} W do 10^{-4} W. Rząd wielkości powyższej mocy jest typowy dla większości struktur detekcyjnych opartych na nanomateriałach.

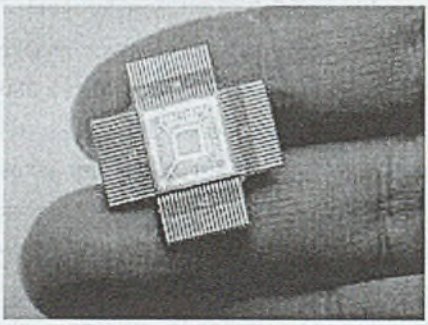


Rys. 4. Przebieg natężenia prądu pod wpływem skokowej zmiany temperatury podłoża próbki kserożelu hydrożelu SbSI z 280 K na 285 K, a następnie powrotu do 280 K, A – w suchej atmosferze, B – w atmosferze zawierającej parę wodną (RH=78% dla 285 K i RH=67% dla 280 K)

Fig. 4. The current due to a step change in temperature of the xerogel hydrogel SbSI sample 280 K to 285 K, and then return to 280 K, in a dry atmosphere – A, and a steam-containing atmosphere – B

Źródło: Opracowanie własne, na podstawie pracy [5].

W obecnej chwili nanosensory stanowią grupę urządzeń lub układów, które dopiero zaczynają być wdrażane do przemysłu. W większości przypadków są to konstrukcje prototypowe. Duże nadzieje należy wiązać z wdrożeniem do praktyki przemysłowej nanosensorów opracowanych i stosowanych w aplikacjach wojskowych i kosmicznych. Na rys. 5 przedstawiono zdjęcie opracowanego w NASA Ames Research Center nanosensora gazów toksycznych, umiejscowionego wewnątrz dedykowanego układu scalonego. Układ ten oraz w pewnym stopniu jego „know-how" są już obecnie udostępniane firmom prywatnym, celem przeprowadzenia badań przemysłowych i prac rozwojowych [9].



Rys. 5. Nanosensor gazów toksycznych zabudowany w dedykowanym układzie elektronicznym. Urządzenie opracowane przez NASA Ames Research Center

Fig. 5. NASA Toxic gases nanosensor

Źródło: NASA Ames Research Center [9].

Konstrukcja powyższego nanosensora gazów toksycznych o czułości rzędu ppm i ppb (w zależności od mierzonego gazu) jest oparta m.in. na chemicznie czystych i domieszkowanych nanorurkach węglowych. Dotychczas układ ten został wykorzystany do wykrywania wycieków paliwa podczas startów pojazdów kosmicznych, analizy składu atmosfery w Międzynarodowej Stacji Kosmicznej (ISS) oraz pomiaru poziomu promieniowania jonizującego. Potencjał aplikacyjny tego typu rozwiązań w przemyśle jest ogromny i podobnie jak w przypadku technologii kosmicznych, w istotny sposób przyczyni się do poprawy bezpieczeństwa nadzorowanego obiektu.

Niezwykle interesującą grupę nanomateriałów stanowią nanodruty ZnO, które w pomiarach fotoluminescencji wykazują czułość m.in. na wodór, amoniak i metan [4]. Ponieważ proces technologiczny syntezy tego materiału nie jest bardzo skomplikowany i kosztowny, więc istnieje duża szansa na jego zaadaptowanie do konstrukcji czujników dla przemysłu węglowego. Zaletą tego rozwiązania jest fakt, że w miejscu dokonywania pomiarów sensor jest całkowicie nieelektryczny – sygnał optyczny oświetlający próbkę (detektor) oraz sygnał fotoluminescencji (emitowany przez próbkę) są dostarczane i odbierane przez światłowód. Własność ta jest istotna z punktu widzenia pracy w atmosferze wybuchowej i stanowi ogromne udogodnienie w stosunku do obecnie stosowanych pellistorowych czujników metanu.

4. Podsumowanie

Oddziaływanie nanotechnologii na bezpieczeństwo procesów przemysłowych jest procesem aktualnie się tworzącym. Podobnie jak w latach 70. XX wieku nie było możliwe jednoznaczne określenie wpływu rozwijającej się mikroelektroniki (technologii komputerowych) na dalszy rozwój przemysłu i naszej cywilizacji, tak i obecnie nie jest możliwe precyzyjne określenie wpływu nanotechnologii na przemysł w najbliższych dziesięcioleciach. Dotychczasowe wyniki badań podstawowych i stosowanych wskazują, że nanomateriały i nanotechnologia będą miały duży wpływ (poza biologią i medycyną) na energetykę – jako nowe „magazyny" energii (gromadzenie wodoru dzięki adsorpcji na powierzchni nanodrutów i nanorurek) oraz jako materiały do konstrukcji nowych ogniw paliwowych. Niezwykle istotną rolę odgrywać będą tu nanosensory gazów, które dzięki znacznie większej czułości i znacznie mniejszemu poborowi prądu mogą nie tylko monitorować proces produkcyjny, celem uzyskania produktów wyższej jakości, ale realnie poprawić bezpieczeństwo przez wczesne wykrywanie zagrożeń.

Ważnym obszarem zastosowań nanosensorów stanie się bezpieczeństwo publiczne. Prowadzone obecnie badania nad odpowiednio spreparowanymi w formie cienkiego filmu nanorurkami węglowymi wraz z nanocząstkami złota pozwalają na skonstruowanie

elektrochemicznego detektora materiałów wybuchowych [1]: TNT (trotyl: 2,4, 6-trinitrotoluen) oraz DNT (2,4-dinitrotoluen). Czułość opracowanego sensora umożliwia detekcję TNT w zakresie od 1,2 ppb do 1500 ppb. Te niezwykle czułe sensory po umieszczeniu na lotniskach, dworcach, w autobusach i pociągach w sposób diametralny zwiększą szansę na wykrycie osób zamierzających przeprowadzić zamach terrorystyczny.

Nanosensory staną się w przyszłości częścią systemu pomiarowego w trudno dostępnych miejscach układu wytwarzania energii elektrycznej bazując na ogniwach paliwowych zasilanych węglem – z punktu widzenia polskiej gospodarki bardzo istotny jest obszar zastosowań.

Bibliografia

1. Berthold M., Guth U., Riedel J.: Electrochemical determination of dissolved nitrogen-containing explosives. Electrochimica Acta 128, (2014), p. 85-90.
2. Craotto G., Cintas P.: Power ultrasound in organic synthesis: moving cavitational chemistry from academia to innovative large-scale applications. The Royal Society of Chemistry, Chemical Society Reviews 35; 2006, p. 184.
3. Kelsall R., Hamley I., Geoghegan M.: Nanotechnologie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.
4. Lupan O., Ursaki V.V., Chai G., Chow L., Emelchenko G.A., Tiginyanu I.M., Gruzintsev A.N., Redkin A.N.: Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature. Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 144, Issue 1, 29 January 2010, p. 56-66.
5. Nowrot A.: Otrzymywanie i właściwości hydrożelu SbSI, praca doktorska, Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 2010.
6. Steinhauer S., Brunet E., Maier T., Mutinati G.C., Köck A., Freudenberg O., Gspan C., Grogger W., Neuhold A., Resel R.: Gas sensing properties of novel CuO nanowire devices. Sensors and Actuators B, 187 (2013), p. 50-57.
7. Suslick K.S., Didenko Y., Fang M., Kolbeck K.J., McNamara W.B., Wong M.: Acustic cavitation and its chemical consequences. Phil. Trans. Roy. Soc. A., 1999.
8. Uljanow J., Waczyński K., Broja A., Karczewska-Buczek T.: Mikroskopowe badania struktury warstw SnO_2 wytworzonych techniką RGTO; materiały konferencyjne. VI Konferencja Naukowa Czujniki optoelektroniczne i elektroniczne, COE2000, Katowice-Gliwice 2000.
9. NASA Ames Research Center 1-855-627-2249: www.nasa.gov/ames-partnerships/ technology/chemical-nanosensor
10. http://www.draeger.com
11. http://sensing.honeywell.com/ products/humidity-sensors

Abstract

The nanotechnology influence of the industrial processing safety is nowadays forming. Just like in the 70s of the twentieth century was not possible to uniquely identify the effect of developing microelectronics / computers for further industry systems and our civilization, also it is not possible now to precisely determine the impact of nanotechnology to industry in the coming decades. The new gases nanosensors will able to much higher sensitivity and significantly lower energy consumption and improve safety through early detection of threats. Also, the very important field of application of nanosensors will become public safety e.g. electrochemical explosives detector. The sensitivity of the new generation gases nanosensors can be hundreds or thousands times higher in compare to the standard currently used sensors.