

Карпинец А.П., к.х.н.

АДИ ГВУЗ «ДонНТУ», г. Горловка

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ НА АВТОМОБИЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ. ЧАСТЬ 1. НАНОСТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*Обобщен зарубежный опыт использования нанотехнологий и наноматериалов в автомобилестроении, на транспорте и его инфраструктуре. Рассмотрены проблемы и перспективы создания и применения наноструктур и нанокompозитов в производстве конструкционных материалов с заданными эксплуатационными свойствами. Выявлена специфика использования нанокатализаторов в топливах для двигателей.*

### **Постановка проблемы**

В настоящее время нанотехнология рассматривается как системообразующий фактор экономики XXI века, экономики, основанной на знаниях, а не использовании природных ресурсов или их переработке.

Сущность нанотехнологии состоит в способности работать на атомном, молекулярном и надмолекулярном уровнях (в интервале размеров 1-100 нм) для того, чтобы создавать, обрабатывать и использовать материалы, устройства и системы, которые обладают новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов их структуры [1].

В результате нанотехнология стимулирует развитие принципиально новой концепции производственной деятельности, а именно: «снизу-вверх» — от отдельных атомов к изделию, а не «сверху-вниз», как традиционные технологии, в которых изделие получают путем отсечения излишнего материала от более массивной заготовки.

Нанотехнология базируется на понимании того, что частицы размером менее 100 нм сообщают сделанным из них материалам новые свойства и поведение. Это объясняется тем, что объекты с размерами менее характерной длины (которая обусловлена природой конкретного явления) часто демонстрируют другую физику и химию, что приводит к так называемым размерным эффектам [1]. Так, например, наблюдались изменения электронной структуры, проводимости, реакционной способности, температуры плавления и механических характеристик при размерах частиц менее критических [2]. Зависимость поведения от размеров частиц позволяет конструировать материалы с новыми свойствами из тех же исходных атомов.

Развитие нанотехнологии осуществляется по трем основным направлениям [2]:

- изготовление электронных схем с активными элементами, размеры которых сопоставимы с таковыми у атомов и молекул;
- непосредственная манипуляция этими частицами вещества и сборка из них новых материалов, конструкций и устройств;
- разработка и изготовление наномашин, т.е. механизмов и роботов, имеющих размеры молекул.

В итоге, нанотехнология объединяет наноразмерные структуры и создает материалы и системы, которые можно эффективно использовать в большинстве отраслей промышленности и транспорта. Если в электронике, аэрокосмической технике и оборонной промышленности нанотехнологии уже нашли реальное применение [3], то в сфере автомобильного транспорта и его инфраструктуры довольно значимые научные и инженерные разработки для оценки их технологического инновационного потенциала начаты лишь в последние годы. Информация о них, как правило, фрагментарна и разрознена, не всегда открыта, что в известной мере затрудняет систематизацию и обобщение полученных результатов.

**Цель данной работы** — анализ современных достижений, проблем и перспектив применения нанотехнологий и наноматериалов на автомобильном транспорте и его инфраструктуре.

### **Изложение основного материала исследований**

В настоящее время перспективными представляются следующие основные области использования нанотехнологий на автомобильном транспорте:

- новые конструкционные материалы с заданным комплексом эксплуатационных свойств;
- нанокompозитные покрытия для снижения трения и защиты от коррозии;
- нанокатализаторы в топливах и маслах для двигателей;
- нанотрубки для хранения водорода в топливных элементах электромобилей;
- сенсоры для идентификации и количественного определения токсикантов в отработавших газах (ОГ) ДВС;
- обеспечение безопасности движения автомобилей;
- теоретические основы создания нанодвигателей и наномашин.

В данной статье рассматриваются различные аспекты трех из указанных проблем, а остальные обсуждаются в следующем сообщении.

### **Механическое упрочнение композитов**

#### **1. Высокопрочные материалы на основе углеродных нанотрубок и наноструктур**

Стоит отметить, что развитие нанотехнологий инициировано двумя почти совпавшими во времени выдающимися достижениями фундаментальной науки XXI столетия - открытием низкоразмерных углеродных наночастиц (фуллеренов и трубок), а также созданием сканирующего туннельного микроскопа [4].

Выявлена специфическая особенность указанных частиц — способность к качественным изменениям всего комплекса физико-химических свойств при минимальных вариациях их атомно-структурных параметров. Открылись широкие возможности синтеза новых материалов — химически чистых, легированных и композитных с рекордными характеристиками и уникальными свойствами, перспективными для приложений в самых различных областях науки и техники, в том числе автомобилестроении.

Синтезированные из фуллеренов  $C_n$  ( $n = 60-90$ ) углеродные частицы имеют твердость около 40 ГПа и аномально высокую упругость, что обеспечивает весьма перспективные свойства материалов: абразивный износ композита в 10 раз меньше, чем стали ШХ 15, а коэффициент трения (-0,1) соответствует уровню алмазоподобных покрытий [4]. Полученный композит имеет твердость HRC 62-65, предел прочности при сжатии 2500 МПа, а его преимущества возрастают с ужесточением условий износа.

Важное прикладное значение, кроме фуллеренов, приобретают углеродные наноразмерные трубки (УНТ), которые обычно получают при конденсации углеродно-металлического пара методом каталитического пиролиза углеводородных композиций из  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  [3]. УНТ сочетают аномально высокие значения прочностных и упругих свойств. Предел прочности на разрыв однослойной УНТ составляет 45 ГПа, в то время как стальные сплавы разрушаются при 2 ГПа [1]. Механические характеристики многослойных нанотрубок также выше, чем у стали, но они не так высоки, как у однослойных УНТ. Например, многослойная нанотрубка диаметром 200 нм имеет предел прочности 7 ГПа и модуль упругости Юнга 600 ГПа [3]. К тому же наноматериал легче стали в 6 раз.

Модуль упругости Юнга УНТ в 6-8 раз больше, чем у стали. Подразумевается, что нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это не совсем так из-за того, что трубка очень тонкая (толщина стенки примерно 0,34 нм). УНТ очень упруга при изгибе: она гнется как соломинка, но при этом не ломается и может распрямиться без повреждений [1].

Большинство материалов, как известно [3], ломаются при изгибе из-за наличия дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Поскольку стенки УНТ имеют мало структурных дефектов этого не происходит. Кроме того, углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при деформации меняют свою структуру и не разрываются. Это является уникальным следствием того факта, что С-С-связи находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и могут менять ее тип при изгибе [5]. При этом степень изменения и коэффициенты s-p-смешивания зависят от того, насколько изогнуты связи.

## 2. Армирование металлов и полимеров УНТ

Из-за высокой прочности на разрыв и большого отношения длина / диаметр УНТ должны оказаться перспективным материалом для упрочнения композитов [6]. В данном направлении уже получены обнадеживающие результаты. В исследовательском центре корпорации General Motors обнаружено, что добавка 11,5 % масс. многослойных УНТ к полипропилену, который широко используется как конструкционный материал в автомобилестроении, приводит к удвоению его прочности на разрыв [1].

Ученые Токийского университета установили, что введение 5 % об. нанотрубок в алюминий увеличивает прочность материала на разрыв вдвое [3]. Композиты получали горячим прессованием и экструзией. Теоретические расчеты показали, что при оптимальном содержании трубок в материале 10 % об. его прочность на разрыв возрастет в 6 раз.

Обнаружено [1], что УНТ могут образовывать прочные связи с железом, являющимся основным компонентом стали. Это позволяет искать возможности увеличения прочности на разрыв сталей с помощью УНТ. По результатам расчета (уравнение Келли-Тайсона), при введении в сталь 30 % об. однослойных УНТ диаметром 10 нм и длиной 100 микрон ее прочность увеличивается в 7 раз.

Однако, хотя эти результаты выглядят многообещающими, предстоит решить ряд проблем экспериментального характера, в частности, в области разработки методов введения нанотрубок в металлы и пластики. Кроме того, указанные области применения требуют масштабного недорогого способа производства нанотрубок.

По прогнозам американских ученых, перспективно армирование наночастицами полимерных материалов для замены металлических элементов автомобильных конструкций [5]. Широкое применение таких нанокompозитов приведет к снижению потребления бензина только в США на 1,5 млрд. л и одновременному уменьшению выбросов диоксида углерода более чем на 5 млн. т в год.

Синтезированы нанокристаллические наполнители, использование которых в резинотехнических изделиях даст возможность увеличить их износостойкость в десятки раз, срок безотказной службы по всему комплексу свойств в 5-7 раз [4]. Кроме того, применение наночастиц вместо сажи как компонентов автомобильных шин позволит организовать их экологически чистое производство.

Эти отдельные примеры иллюстрируют многообразие направлений возможного использования необычных свойств УНТ, а также огромный потенциал их технического применения.

### *Нанокompозитные покрытия для снижения трения и защиты от коррозии*

По оценке зарубежных экспертов, потери энергии на автомобильном транспорте вследствие трения деталей двигателей составляют до 15 % от всех потерь [7], а поскольку только в странах ЕС 30 % энергетических затрат приходится на автотранспорт, важность решения трибологических проблем становится очевидной.

Сравнительные исследования трибологических характеристик детонационных покрытий из наноструктурных (с размером зерна карбида вольфрама 17 нм) и крупнозернистых порошков твердых сплавов на основе этого соединения с кобальтом показали [4], что в пер-

вом случае предельная нагрузка, при которой наблюдается катастрофическое разрушение поверхности, на 20 % выше, чем во втором. Коэффициент трения наноструктурированного покрытия на 40-50 % меньше, чем для крупнозернистого аналога.

Перспективны покрытия, наряду с упоминавшимися ранее фуллеренами, которые одновременно увеличивают износ- и коррозионную стойкость деталей [7]. Суспензии с нанопорошками снижают износ и улучшают работу двигателей. Лакокрасочным покрытиям с добавками УНТ присущи высокие антикоррозионные и смазывающие ресурсные свойства [3].

Комплексное решение проблемы снижения трения и защиты от коррозии достаточно убедительно иллюстрируется следующим примером. В технике, как известно, нет другой детали, работающей в таких сложных и ответственных условиях, как лопатки газовых турбин турбореактивных двигателей [8]. Для перехода к новому поколению газотурбинных двигателей необходимы конструкционные материалы, которые имеют на 20 % более высокие прочность и твердость, на 50 % более высокую вязкость разрушения и вдвое большую износостойкость. Натурные испытания показали, что использование в газовых турбинах нанокристаллических жаропрочных сплавов обеспечивает по меньшей мере половину требуемого повышения свойств [2].

Кроме прикладных аспектов проблемы, следует учитывать и то обстоятельство, что нанокристаллические материалы представляют собой особое состояние конденсированного вещества — макроскопические ансамбли ультрамалых частиц с размерами до нескольких *нм*. Необычные свойства этих материалов обусловлены как особенностями отдельных частиц (кристаллитов), так и их коллективным поведением, которое зависит от характера взаимодействия между наночастицами [5].

Специалисты российской компании «Элан-Практик» разработали покрытия, защищающие от высокотемпературной коррозии лопатки газовых турбин [7]. Плотная беспористая нанокристаллитная структура (размер зерна 1-20 *нм*) в сочетании с повышенной химической стойкостью составляющих компонентов делают нанокompозитные покрытия высокоэффективным барьером к воздействию различных агрессивных сред. Такие покрытия по сравнению с традиционными на основе нитрида титана или карбонитрида хрома имеют следующие существенные преимущества [7]:

- сочетание сверхвысокой твердости с высокой вязкостью и низкой величиной внутренних остаточных напряжений;
- повышенная стойкость к пластической деформации при низком значении модуля упругости;
- приемлемые прочностные и трибологические свойства при высоких температурах.

Несомненно, указанные идеи и подходы к их воплощению могут оказаться полезными и в сфере автомобилестроения.

### ***Нанокатализаторы в топливах для двигателей***

Нанокатализаторы сочетают в себе преимущества традиционных каталитических систем и наноструктурированных материалов и отличаются высокими показателями активности, селективности и стабильности. Высокая эффективность катализаторов обусловлена, как известно, уникальностью процессов переноса и распределения полей (зарядов), энергии, массы и информации, которые происходят при наноструктурировании и химических реакциях в наносистемах, а также спецификой морфологии и энергетики развитых поверхностей наночастиц [8].

По оценкам российских ученых, наличие нанокаталитических аддитивов (присадок) в бензинах и дизельных топливах существенно снижает образование загрязнений и отложений в системах подачи топлива, впускных и выпускных системах, в камерах сгорания, в каталитических нейтрализаторах ОГ и в целом благоприятствует улучшению экологических, энергетических и ресурсных характеристик двигателей [9].

Специалистами компаний ЗАО «Институт прикладной нанотехнологии» (Россия) предложен новый оригинальный метод снижения эмиссии токсикантов с ОГ ДВС [9]. Эффект достигается за счет использования растворимых в моторном топливе производных карбамида вместе с наноразмерными (13-43 нм) частицами диоксида церия ( $\text{CeO}_2$ ). Технология, получившая название *Urea $\delta$ -NanoCatalyst in Fuel Technology*, не требует модернизации конструкции системы подачи топлива двигателя и изменений в технологии заправки им на АЗС.

Разработанный авторами [9] нанокаталитический аддитив FaberOx<sup>TM</sup> вводится непосредственно в моторное топливо любого типа и обеспечивает понижение температуры оптимального сгорания, в особенности на последних стадиях процесса. Аддитив повышает энергетическую и эксплуатационную эффективность работы ДВС, снижает образование отложений в камере сгорания и выпускной системе, сокращает расход топлива, уменьшает эмиссию вредных веществ с ОГ.

На основе FaberOx<sup>TM</sup> и других химических композиций разработаны препараты автомобильной химии — функциональные добавки к бензинам и дизельным топливам [10]:

- нанотюнинг топлива — добавка к бензину для любителей спортивного стиля езды — способствует увеличению мощности двигателя, снижению расхода топлива и токсичности выхлопа, очищает топливную систему и стабилизирует ее работу в целом;

- наноочиститель инжекторов бензинового двигателя — очищает систему подачи топлива от отложений и нагара, способствует удалению губчатых образований с впускных клапанов и нагара со стенок камеры сгорания, облегчает запуск и хорошую приемистость двигателя, снижает износ и коррозию деталей, обеспечивает более «чистое» горение бензина — уменьшает его расход и токсичность выхлопа;

- наноочиститель форсунок дизеля — обеспечивает очистку распылителей, топливной аппаратуры и стенок камеры сгорания от углеродистых отложений и нагара, способствует легкому запуску двигателя, восстановлению распыла топлива и мощности дизеля, снижению износа, защите от коррозии, уменьшению расхода топлива и токсичности выхлопа;

- наноочиститель каталитического нейтрализатора — очищает нейтрализаторы выхлопных газов бензиновых двигателей, электроды кислородного датчика ( $\lambda$ -зонда), способствует улучшению приемистости двигателя, снижению расхода топлива и токсичности ОГ, увеличению срока службы нейтрализатора.

Кратко остановимся на специфике применения других нанокатализаторов. Прежде всего стоит отметить, что в нанонауке и нанотехнологиях катализ играет две основных роли: во-первых, катализаторы используются в некоторых методиках получения квантовых точек, нанотрубок и множества других наноструктур; во-вторых, отдельные наноструктуры сами могут служить катализаторами для многих химических реакций [8].

В частности, изучено влияние монтмориллонитных глин (в качестве материала столбиков применялись металлоксидные полимеры) в процессе крекинга сырой нефти с целью получения бензина [1]. Один из недостатков инициаторов на столбчатых глинах — склонность к коксованию, при котором поверхность покрывается углеродом, а кислотные центры дезактивируются. И хотя доля каталитического крекинга в производстве высокооктановых бензинов заметно снижается [11], а каталитический риформинг требует применения дорогостоящего платинового катализатора, представляются целесообразными разработка и дальнейшее исследование наноинициаторов крекинга.

В настоящее время синтезированы наноматериалы для катализаторов с размером пор порядка 1 нм. Годовой оборот с их использованием только в химической промышленности США превышает 30 млрд. долларов [4].

### **Выводы**

1. Обобщен зарубежный опыт применения нанотехнологий и наноструктурированных материалов в автомобилестроении и на транспорте.
2. Выявлены проблемы и перспективы в создании и использовании наноструктур и нанокompозитов в производстве конструкционных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств.
3. Рассмотрены особенности применения нанокатализаторов в топливах для двигателей, а также наночистителей различного назначения.

### **Список литературы**

1. Пул Ч.-мл. Нанотехнологии / Ч.Пул-мл., Ф. Оуэнс. — М.: Техносфера, 2009. — 336 с.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры и нанотехнологии / А.И. Гусев. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 416 с.
3. Bushan Ed.B. Springer Handbook of Nanotechnology / Ed. B. Bushan. — Heidelberg — Berlin: Springer, 2004. — 1500 p.
4. Солнцев Ю.П. Нанотехнологии и специальные материалы: учебн. пособие для вузов / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. — 176 с.
5. Yi-Ru Ying G. Nanostructured Materials / Yi-Ru Ying G. — New York: Academic Press, 2001. — 350 p.
6. Пригожин И. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. — М.: Мир, 2002. — 461 с.
7. Федотов А. Нанокompозитные покрытия для снижения трения / А. Федотов // Наноиндустрия. — 2007. — №1. — С. 14-15.
8. Gusev A.I. Nanocrystalline Materials / A.I. Gusev, A.A. Rempel. — Cambridge: Cambridge International Science Publication, 2004. — 351 p.
9. Нанокатализаторы в топливе для транспорта. Нано без границ... / А. Абрамян, В. Беклемышев, Р. Варганов та ін. // Наноиндустрия. — 2007. — №4. — С.26-28.
10. Безразборный сервис автомобиля / В.И. Балабанов, В.И. Беклемышев, А.Г. Гамидов и др. — М.: Известия, 2007. — 272 с.
11. Брагинский О.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение / О.Б. Брагинский, Э.Б. Шлихтер. — М.: Academia, 2003. — 262 с.

Стаття надійшла до редакції 04.01.10

© Карпинець А.П., 2010