

Карпинец А.П., к.х.н.

АДИ ГВУЗ «Дон НТУ», г. Горловка

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ НА АВТОМОБИЛЬНОМ ТРАНСПОРТЕ. ЧАСТЬ 2. НАНОУСТРОЙСТВА И НАНОМАШИНЫ

*Проанализированы особенности использования нанотехнологий при разработке и внедрении топливных элементов электромобилей, сенсоров для экомониторинга токсикантов в ОГ ДВС. Обсуждены принципы конструирования приборов и устройств, имеющих элементы наномасштабных размеров.*

### Введение

В предыдущей статье [1] рассмотрены достижения, проблемы и перспективы применения наноструктур и функциональных материалов в автомобилестроении, а также специфика использования нанокатализаторов в моторных топливах.

В данной статье исследуются теоретические и прикладные аспекты применения нанотехнологий в процессе разработки топливных элементов, химических и электрохимических сенсоров (ЭХС) для идентификации и количественного определения токсикантов в отработавших газах (ОГ) ДВС. Кроме того, освещаются принципы создания нового поколения наноустройств и наномашин.

### Изложение основного материала исследований

#### Топливные элементы

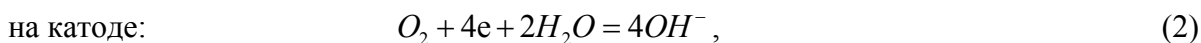
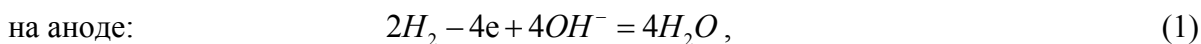
Кроме отмеченных ранее [1] реализованных и потенциальных возможностей применения углеродных нанотрубок (УНТ) охарактеризуем перспективы их использования при конструировании топливных элементов (ТЭ) как источников энергии в электромобилях.

#### 1. Устройство и принцип работы

Схема наиболее распространенного водородно-кислородного ТЭ такова [2]:



Оба электрода (проводники 1-го рода) изготовлены из мелкодисперсных порошков угля или металла, а также катализатора, имеющего пористую структуру. К аноду подается топливо — водород, а к катоду подводится окислитель — кислород. Электродные и токообразующие процессы описываются уравнениями:



Во внешней цепи от анода к катоду перемещаются электроны, во внутренней (30-40 % раствор  $KOH$ ) в противоположном направлении — гидроксид-ионы. В итоге в ТЭ химическая энергия реакции окисления водорода (3) превращается в электрическую.

Однако, если химическая реакция сгорания  $H_2$  с образованием воды протекает крайне медленно из-за высокой энергии активации [3], то в ТЭ этот барьер снижается катализаторами, которые наносят на электроды. Для анода катализаторами являются металлы платиновой группы, для катода — смешанные инициаторы  $Co$  и  $Al$  или  $Fe$ ,  $Mn$  и  $Ag$ .

Для увеличения напряжения и тока ТЭ соединяют в батареи. Установки, состоящие из батарей ТЭ, емкостей для хранения и обработки топлива и окислителя, систем подвода–отвода реагентов, поддержания и регулирования температуры в элементах, а также преобразования тока и напряжения называют электрохимическими энергоустановками. Они имеют высокий КПД (60-70 %), не загрязняют окружающую среду, обеспечивают космический корабль и орбитальные станции не только электроэнергией, но и водой.

ТЭ, кроме аэрокосмической индустрии, широко используются также в оборонной промышленности. Масштабное применение их на автомобильном транспорте позволило бы кардинально решать его экологические проблемы.

## 2. Проблемы и перспективы

Стоит отметить, что в настоящее время разработкой и производством электромобилей активно занимаются ведущие автомобильные концерны США, Китая и Японии. Общеввропейская стратегия автомобилестроения также нацелена на расширение производства электромобилей [3].

Для широкого использования батарей ТЭ на автомобильном транспорте необходимо решить две основные проблемы: а) произвести замену дорогостоящих материалов катализаторов электродов на более дешевые; б) обеспечить безопасное хранение водорода.

Первая проблема частично решена учеными Южно-Российского технического университета (НПИ), которые запатентовали и внедрили в производство аноды ОРТА (аноды на основе оксидов рутения и титана) [4]. И хотя рутений относится к металлам платиновой группы, введение сравнительно недорогого титана существенно снижает стоимость этого электрода. Поисковые исследования по замене материала катода продолжаются до сих пор.

Один из способов эффективного и надежного хранения  $H_2$ -заполнение им УНТ. По существующим оценкам [5], для использования в этом качестве трубка должна поглощать  $H_2$  в концентрации 6,5 % масс. Пока же удалось внутри нее поместить только 4,2 % масс. этого газа. Для заполнения УНТ  $H_2$  применяется несложная электрохимическая ячейка проведения электролиза водных растворов [5]. Катод состоит из листа одностенных нанотрубок, в качестве анода используют  $Ni(OH)_2$ ; электролит — 6 М раствор  $KOH$ . На катоде протекает разряд молекул воды по уравнению



а выделяющийся электролитически чистый водород заполняет УНТ. Концентрацию связанного в трубках газа оценивают по уменьшению интенсивности спектра комбинационного (рамановского) рассеяния (КР) света нанотрубок с максимумом  $\tilde{\nu} = 2667 \text{ см}^{-1}$  [3].

При изучении адсорбционных явлений, протекающих на границе раздела УНТ –  $H_2$ , установлено [6], что адсорбция газа при комнатной температуре и его давлении 100 атм достигает 4,2 % масс., что отвечает атомному соотношению  $H/C$  0,52, причем в течение первого часа поглощается до 70 %  $H_2$ . В процессе десорбции около 80 % адсорбированного газа освобождается воспроизводимым образом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Эти данные свидетельствуют о высокой эффективности применения одностенных УНТ в качестве емкой накопительной среды для водорода.

Более значимые результаты получены при использовании жгутов одностенных нанотрубок [6]. Диаметр жгутов составляет 6-12 нм. Для разрыхления плотной структуры их в течение 10 час подвергали ультразвуковой обработке. Полученный таким методом материал обладал удельной поверхностью  $285 \text{ м}^2/\text{г}$ . Максимальная степень заполнения достигалась при 80 К и давлении 0,5 атм и составила 8,5 % масс. Это рекордный результат для всех углеродных материалов, применяющихся в настоящее время для хранения  $H_2$ .

Характерно, что конструкция накопительных систем может быть значительно упрощена из-за способности нанотрубок отдавать адсорбированный  $H_2$  при давлениях, близких к

тем, при которых они заполнялись. Последнее обстоятельство важно как для разработки и внедрения ТЭ электромобилей, так и использования водорода как альтернативного и экологически чистого топлива в ДВС. Преимущества аккумуляции  $H_2$  в УНТ по сравнению с гидридами металлов очевидны. Пока же стоимость УНТ заметно превышает эффективность их применения, хотя по мере разработки недорогого масштабного метода синтеза нанотрубок ситуация, несомненно, изменится.

### Сенсоры в мониторинге ОГ ДВС

Термин «сенсорика» происходит от английского sensitivity (чувствительность) и в широком понимании охватывает совокупность подходов, направленных на распознавание частиц различной природы в атмосфере, воде, живых организмах и измерении их концентрации [7]. Сенсор представляет собой физическое устройство для идентификации и количественного определения нейтральных и ионизированных частиц органических и неорганических соединений. Основная составляющая сенсора — чувствительный слой, нанесенный на твердую подложку, который при контакте с определяемыми частицами субстрата подвергается изменению, т.е. сопровождается генерированием сигнала. Компонентами активного слоя служат оксиды и сульфиды металлов, электропроводящие полимеры, а также наноструктуры.

#### 1. Химические сенсоры

Известно [7], что оксиды металлов  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ ,  $CuO$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , помимо полупроводниковых свойств, проявляют высокую химическую активность в отношении состава газовой фазы:  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_6H_6$ ,  $ROH$ . Аналитические возможности таких сенсоров увеличиваются при модификации оксидов легирующими добавками, в особенности наноразмерными частицами. Например, чувствительность поверхностной нанопленки из  $SnO_2$  в 460 раз превышает таковую из микроразмерных аналогов. Последнее весьма существенно при разработке конструкций новых типов двигателей с улучшенными экологическими показателями.

Чувствительность газовой-оксидных сенсоров повышается при увеличении их рабочей температуры (300–500 °C) — это обусловлено как общими принципами химической кинетики, так и условием удержания в парообразном состоянии высококипящих жидких компонентов. Высокотемпературные газовые сенсоры с твердотельными электролитами эффективны при тестировании ОГ ДВС. При этом в качестве твердых электролитов используют оксиды циркония, стабилизированные оксидом иттрия,  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_2$  (YSZ) или смешанный оксид  $LaGaO_3$ , модифицированный  $SrCO_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  [7].

Установлено [5], что полевой транзистор, изготовленный на полупроводящей УНТ, является чувствительным детектором различных газов, в том числе  $NO_2$ . Протекание газа, содержащего всего 2–200 ppm ( $млн^{-1}$ )  $NO_2$ , приводит к трехкратному повышению проводимости нанотрубки. Это обусловлено тем, что при связывании  $NO_2$  с УНТ заряд переносится с нанотрубки на группу  $NO_2$ , увеличивая содержание дырок в трубке и ее проводимость.

Обнаружено [5], что частота одной из нормальных мод колебаний, имеющих очень интенсивную линию в КР-спектре света, крайне чувствительна к присутствию посторонних молекул на поверхности нанотрубки. Причем направление и величина смещения зависят от типа молекулы на ней — этот эффект может лечь в основу новых газовых сенсоров, в том числе для анализа ОГ ДВС на основе УНТ. Очевидно, для технологического воплощения этой идеи необходимы детальные исследования адсорбции газов-токсикантов на поверхности углеродных наноструктур.

Нанокристаллы металлоорганических соединений  $Pt$  проявляют высокую сенсорную активность на  $SO_2$  [3].

## 2. Электрохимические сенсоры

Как отмечалось ранее [8], для развития мониторинга токсикантов в ОГ ДВС перспективны ион-селективные электроды — сенсоры для определения различных органических соединений, оксидов азота и серы, сероводорода.

Высокие проводимость и удельная поверхность УНТ, легкость модификации боковых стенок и биосовместимость делают их идеальными материалами для конструирования ЭХС. При этом в случае использования одностенных УНТ происходит увеличение электропроводности на три порядка при экспонировании чувствительного слоя  $NO_2$  и уменьшение ее в 100 раз в присутствии паров  $NH_3$  [7]. Следует подчеркнуть, что если коммерческие сенсоры на металлоксидных полупроводниках для определения этих газов работают при  $\approx 600$  °С, то рабочая температура сенсора на основе УНТ составляет 20 °С.

Сенсоры с модифицированным окислителем УНТ чувствительны к присутствию даже следовых количеств метанола, воды, гексана толуола, хлороформа и других веществ. Применение производных фуллерена позволило создать новый тип ЭХС на катионы металлов [7]. Модификация УНТ электропроводящими полимерами (полианилин, полипиррол) открывает возможность создания твердотельных рН-сенсоров. Коммерческие же рН-метры на основе проточной мембраны не всегда удобны в работе, что заметно ограничивает возможности их применения, в частности в сфере автомобильного транспорта.

Характерно, что указанные выше химические и ЭХС требуют для анализа незначительных концентраций веществ, в том числе и токсикантов в ОГ ДВС. В целом в настоящее время отчетливо прослеживается тенденция к «минимизации» проб, даже исходных бензинов для оценки их октанового числа (ОЧ). Традиционный способ измерения ОЧ на установке УИТ-65 и ее аналогах достаточно дорогостоящий, поскольку сопряжен с большим расходом топлива и износом двигателя; ОГ загрязняют окружающую среду, а работающий ДВС производит шум. Прямое спектроскопическое определение ОЧ (сканирование ИК-спектров в ближней области 1100 – 1300 нм) экологически безопасно, не требует расхода бензина и может выполняться в режиме «на линии» [9]. Для реализации спектрального метода необходимы спектрофотометр и программное обеспечение для анализа многокомпонентных смесей.

Интересно отметить, что при изготовлении активных компонентов сенсорных устройств неуклонно возрастает удельный вес наноструктурированных материалов. Для повышения точности, надежности и селективности измерений индивидуальные сенсоры объединяют в сборки — чипы [7]. Тенденция развития сенсорики охватывает также создание мультисенсорных интегрированных схем с высоким уровнем автоматизации аналитических определений, в том числе загрязнителей окружающей среды — ОГ ДВС.

## Наномашины и наноприборы

### 1. Микроэлектромеханические системы (MEMSs)

В основу MEMS-систем положены электрические отклики на механическую деформацию и наоборот. Обширная инфраструктура, созданная для производства кремниевых интегральных схем, сделала возможным разработку машин и устройств, которые в своей структуре имеют компоненты нанометровых размеров [10]. Для создания MEMSs применяются методы литографии, а также процессы физического и химического осаждения металлов [3].

Основные преимущества MEMS-устройств — их миниатюрность, простота изготовления и размещения в больших количествах на одном чипе, а также возможность их интеграции в микроэлектронику. Простота и невысокая себестоимость при крупносерийном производстве, например, позволили создать датчики нанометровых размеров для активации воздушных подушек безопасности в автомобилях [5]. Ранее соответствующее электромеханическое устройство было размером с банку воды ( $\sim 1$  л), весило несколько фунтов и стоило около \$ 15 [10]. Современные датчики, основанные на MEMS-устройствах, имеют размеры монеты в 10 центов и стоят несколько долларов [5].

Рисунок 1 иллюстрирует принцип работы такого MEMS-датчика. На рис. 1 а изображено исходное состояние устройства, которое состоит из горизонтальной кремниевой балочки (длиной несколько микрон), прикрепленной к двум вертикальным полым стойкам, имеющим гибкие стенки. Когда автомобиль, движущийся слева направо, резко замедляется из-за столкновения, горизонтальная балочка продолжает по инерции двигаться вправо, что вызывает изменение зазора между пластинами конденсатора (рис. 1 б). Это приводит к изменению емкости конденсатора, который в свою очередь с помощью электроники инициирует импульс электрического тока через нагревательную спираль, помещенную в капсулу с азидом натрия. Мгновенное нагревание приводит к взрывообразному разложению содержимого капсулы по реакции



а выделяющийся при этом газообразный азот надувает подушку безопасности.

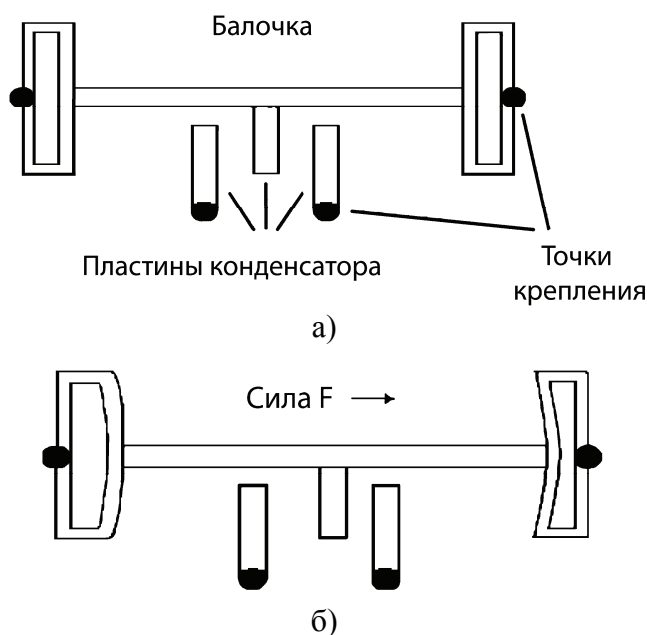


Рис.1. Схема MEMS-устройства, применяемого для приведения в действие подушки безопасности в автомобиле при его столкновении с препятствием [5]

К безопасности движения на автомобильном транспорте непосредственное отношение имеет созданный в России на основе новейших нанотехнологий техногенный монитор для выявления скрытых дефектов, расчета реальной сейсмостойкости и остаточного ресурса сооружений [11]. Применение его в ходе экспертизы Ворошиловского моста (Ростов-на-Дону) в начале 2007 г. позволило сделать вывод о возможности разрушения прибрежных опор. В ноябре этот прогноз оправдался. Вместе с тем оперативное использование полученной информации могло бы существенно сократить издержки и при своевременном ремонте даже предотвратить катастрофу.

В заключение следует отметить, что применение нанотехнологий и наноструктурированных материалов позволяет развивать принципиально новые виды транспорта. К числу инновационных проектов, в основе многих технических решений которых лежат достижения нанотехнологий (в частности, MEMS-системы), относится «аэропоезд» [12]. Он должен прийти на смену «поезду-пуле». Уже к 2020 г. в Японии планируется введение в эксплуатацию новой транспортной системы на его основе.

## 2. Наноэлектромеханические системы (NEMSs)

Приходится констатировать тот факт, что наномеханические машины и устройства находятся на ранних стадиях разработки, а многие все еще пребывают на стадиях выработки

концепции [3]. И хотя в настоящее время предложены многочисленные компьютерные модели возможных принципов и самих наномашин [10], следует признать, что природа пока сильно опережает нас по своей способности создавать машины наноразмеров.

Нанодвигатели (например, жгутиковый двигатель бактерий) давно существуют в биологических системах [5]. Жгутики — это длинные, тонкие образования, которые одним концом прикреплены к клетке. Движение жгутиков приводит бактерию в движение в водной среде. Эти кнотовидные структуры — часть биологического нанодвигателя. Другая его часть — хорошо структурированный конгломерат белковых молекул, закрепленный на мембране бактерии. Двигатель имеет подобие вала и структуру вокруг него, напоминающую арматуру. Вместе с тем он приводится в действие не электромагнитными силами, как обычный электродвигатель, а химической трансформацией богатых энергией молекул аденозин трифосфата (АТФ). Передача энергии от АТФ к храповику позволяет белковому валу вращаться [5]. Возможно, исследование биологических наномашин подскажет ученым новые идеи, которые помогут улучшить конструкцию их механических аналогов.

Недавно на основе многослойных УНТ создан наномотор [6]. Наибольший габарит этого устройства 500 нм, длина ротора 100-300 нм, а нанотрубки, выполняющей роль оси, -5 -10 нм.

Большие потенциальные возможности заложены в искусственной одномолекулярной машине, которая преобразует энергию света в физическую работу [10]. Молекула азобензола, изображенная на рис. 2 а, при облучении УФ-светом длиной волны  $\lambda$  315 нм меняет свою конфигурацию с *транс*-изомерной на *цис*-форму. Облучая *цис*-изомер квантами света с  $\lambda = 380$  нм, можно вернуть его в *транс*-состояние, которое к тому же длиннее. Азобензол можно полимеризовать, и в полимерной форме он также может подвергаться *транс-цис*-превращению под влиянием квантов света с  $\lambda = 365$  нм. В этом случае длина макромолекулы уменьшается.

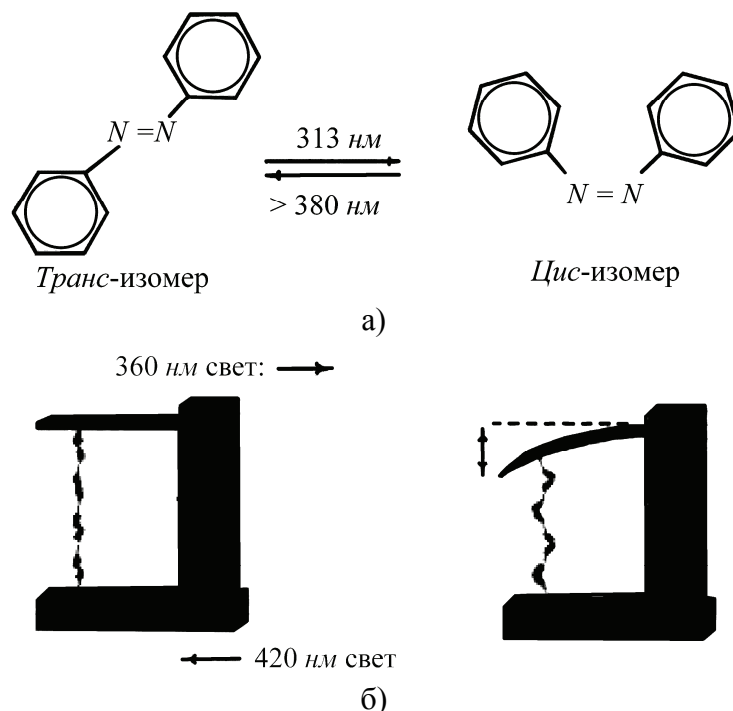


Рис. 2. Принцип действия молекулярной наномашин  
 а) Индуцированная УФ-светом *цис-транс*-изомеризация азобензола;  
 б) молекулярная машина, основанная на изомерных превращениях азобензольного полимера [5]

Ученые Мюнхенского университета построили молекулярную машину, которая основана на фотоизомеризации азобензольного полимера [5]. Они прикрепили молекулу полимера в *транс*-форме к кантилеверу (кантилевер — это закрепленная на одном конце консольная

балочка микронных или субмикронных размеров, способная изгибаться под действием различных факторов [10]) в атомном силовом микроскопе, как показано на рис. 2 б, а затем облучили его светом с  $\lambda = 365 \text{ нм}$ , заставив полимер сжаться и изогнуть балку. Облучение светом с длиной волны  $420 \text{ нм}$  возвращает полимер в состояние *транс* –изомера, позволяя балке вернуться в исходное состояние. При попеременном облучении полимера импульсами света  $420$  и  $365 \text{ нм}$  балка совершает колебания.

Возможно, описанный авторами работ [5, 10] принцип превращения световой энергии в механическую позволит конструкторам создать приборы и устройства следующих поколений, которые найдут применение в автомобилестроении и на транспорте.

### **Выводы**

1. В результате анализа зарубежного опыта применения нанотехнологий в автомобильном транспорте и его инфраструктуре установлен различный уровень теоретических и прикладных исследований различных аспектов этой проблемы — от стадии выработки концепции до внедрения в производство.

2. Обсуждены тенденции развития, проблемы и перспективы использования наноструктурированных материалов при разработке топливных элементов электромобилей, химических и электрохимических сенсоров для анализа токсикантов в ОГ ДВС.

3. Рассмотрены имеющие большие потенциальные возможности принципы конструирования наноустройств, нанодвигателей и наномашин.

### **Список литературы**

1. Карпинец А.П. Перспективы применения нанотехнологий на автомобильном транспорте. Часть 1. Наноструктуры и функциональные материалы / А.П. Карпинец // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник.—Горлівка: АДІ ДВНЗ «ДонНТУ», 2010. — №1 (10) — С. 34-39
2. Денисов В.М. Проблемы экологизации автомобильного транспорта / В.М. Денисов, В.А. Рогалев. — СПб.: МАНЭБ, 2003. — 213 с.
3. Nanotechnology Research Directions / Eds. M.C. Roco, R.S. Williams, A.P. Alivisatos. — Dordrecht: Kluwer Academic Publication, 2000. — 360 p.
4. Томилов А.П. Препаративная органическая химия / А.П. Томилов, В.А. Смирнов, Е.Ш. Каган. — Новочеркасск: ЮРТУ, 2002. — 153 с.
5. Пул Ч.-мл. Нанотехнологии / Ч. Пул-мл., Ф. Оуэнс. — М.: Техносфера, 2009. — 336 с.
6. Солнцев Ю.П. Нанотехнологии и специальные материалы: учебн. пособие для вузов / Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. — СПб.: ХИМИЗДАТ, 2007. — 176 с.
7. Электрохимия органических соединений в начале XXI века / под ред. В.П. Гулятя, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. — М.: Компания Спутник, 2008. — 578 с.
8. Карпинец А.П. Эксплуатационные и экологические свойства автомобильных топлив, полученных из отходов производства ПАВ / А.П. Карпинец // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: науково-виробничий збірник. — Горлівка: АДІ ДонНТУ, 2008. — №1 (6). — С. 194-199.
9. Отто М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. — М.: Техносфера, 2006. — 416 с.
10. Bolzani V. Molecular Devices and Machines. A Journey into the Nanoworld / V. Bolzani, M. Venturi, A. Credi. — New York: Wiley VCH, 2003. — 494 p.
11. Раткин Л. Нанотехнологии для ЖКХ / Л. Раткин // Наноиндустрия. — 2008. — №1. — С. 28-32.
12. Нестеров С. О развитии нанотехнологии в Японии / С. Нестеров // Наноиндустрия. — 2008. — №1. — С. 38-40.

Стаття надійшла до редакції 26.04.10

© Карпинець А.П., 2010