

NANOTECHNOLOGIA JAKO PRZYSZŁOŚĆ ROZWOJU TRANSPORTU SAMOCHODOWEGO

W artykule dokonano analizy możliwości zastosowania nanotechnologii w środkach transportu samochodowego na podstawie aktualnych osiągnięć z tego zakresu. Przedstawione zostały trzy segmenty implementacji nanotechnologii: ogniwa paliwowe, akumulatory oraz superkondensatory. Praca porusza również problematykę magazynowania wodoru w zbiornikach ogniwi paliwowych. Ponadto wskazano perspektywę wykorzystania opisanych technologii w przyszłości.

WSTĘP

Nanotechnologia jako pojęcie istnieje od niedawna. Jest ona nauką interdyscyplinarną, która obok genetyki i biotechnologii, stała się jedną z najbardziej popularnych, ówczesnych dziedzin wiedzy. Swoim zakresem obejmuje różnorodny zestaw sposobów i technik tworzenia nowych struktur o rozmiarach nanometrycznych. Bazuje ona na osiągnięciach wielu dziedzin nauki, m.in. biologii, chemii, mechaniki, fizyki, a także informatyki. Do nanotechnologii zaliczane są wszelkie operacje technologiczne prowadzone na poziomie cząsteczkowym lub atomowym o rozmiarach od 1 do 100 nm.

Jedną z dziedzin wdrażania nanotechnologii jest przemysł motoryzacyjny. Przewidziane jest, że nanotechnologie znacznie poprawią wydajność i działanie aktualnie funkcjonujących metod wytwarzania w zakresie pojazdów samochodowych. Obecny zasięg zaaplikowanych rozwiązań dotyczy m.in. jakości malowania karoserii, stosowanych ogniwi paliwowych, akumulatorów, nowoczesnych opon, lżejszych, mocniejszych materiałów konstrukcyjnych, ultracienkich, przeciwosłepieniowych powłok na szyby i lusterka oraz zmiennych kolorów nadwozia. Główne trendy nanotechnologii odnośnie motoryzacji dotyczą: poprawy wydajności silników spalinowych w kontekście zużywanego paliwa (dodatki w paliwie, środki smarne, katalizatory), redukcji czynników środowiskowych poprzez zastosowanie układów napędowych zasilanych wodorem, usprawnienia i miniaturyzację systemów elektronicznych, jak również lepszą ekonomię jazdy (niższy odsetek usterek, zastosowanie inteligentnych materiałów do samonaprawy).

1. NANOTECHNOLOGIE W WYBRANYCH ROZWIĄZANIACH NAPĘDÓW POJAZDÓW SAMOCHODOWYCH

W celu zastąpienia konwencjonalnych metod zasilania pojazdów samochodowych rozwinięto różne strategie i techniki pozwalające na ich realizację. Spośród nich wyróżnić można elektrochemiczną produkcję energii, która jest niezwykle istotna biorąc pod uwagę aspekty trwałości oraz ekologii. Systemy magazynowania i konwersji energii elektrochemicznej obejmują ogniwa paliwowe, akumulatory i superkondensatory. Z podanych rozwiązań tylko akumulatory znalazły zastosowanie na szerokim rynku motoryzacyjnym, natomiast ogniwa paliwowe i superkondensatory wykazują obiecujące rezultaty w zakresie przyszłych aplikacji. Wciąż istnieje wiele wyzwań, które należy rozwiązać aby systemy konwersji i przechowywania wytworzonej energii były porównywalne, a nawet przewyższały silniki spalinowe w

zakresie wytworzonej mocy, wydajności, a co najważniejsze generowanych kosztów [9]. Do pokonania postawionych wyzwań istotny wkład wnoszą rozwiązania nanomateriałów.

1.1. Ogniwa paliwowe

Zasadniczo ogniwa paliwowe działają za pomocą membrany polimerowej elektrolitu osadzonej pomiędzy katodą, a anodą. Membrana ta oddziela paliwo (wodór) od utleniacza (tlen). Obecnie do konstrukcji katalizatorów ogniwi paliwowych wykorzystuje się platynę [6]. Istnieje kilka czynników determinujących jej zastąpienie m.in. jest to wysoki koszt jako metalu szlachetnego (40-70\$ za 1g). Ponadto platyna jest niezwykle rzadkim metalem (mniej niż 0,005 ppm w skorupie ziemskiej) i około 90% jej światowych zasobów pochodzi z Republiki Południowej Afryki oraz Rosji [3].

Szacowane jest, że ilość pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi do roku 2020 osiągnie 80 milionów sztuk [9]. Wysoko wydajna konwersja energii, bezpieczeństwo, brak emisji toksycznych spalin to jedne z czynników, które przemawiają za zastosowaniem tego źródła napędu [4]. Obecnie pracuje się nad rozwojem hybrydowych konfiguracji ogniwi paliwowych z akumulatorami, bądź superkondensatorami. Rozwiązanie to miałyby dostarczać energię w momentach zwiększonego zapotrzebowania na moc, takich jak nagle przyśpieszanie bądź rozruch silnika.

Istnieje szereg rodzajów ogniwi paliwowych, m.in. [7]:

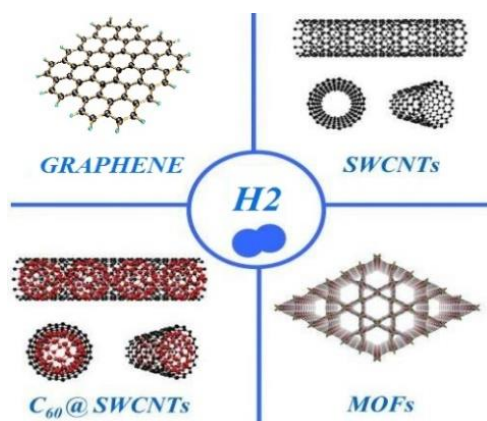
- alkaiczne ogniwo paliwowe (ang. alkaline fuel cell – AFC),
- ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (ang. proton-exchange membrane fuel cell – PEFC),
- bezpośrednio ogniwo metanolowe (ang. direct-methanol fuel cell – DMFC),
- ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (ang. phosphoric-acid fuel cell – PAFC),
- ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem (ang. molten-carbonate fuel cell – MCFC),
- ogniwo paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (ang. solid-oxide fuel cell – SOFC).

Choć już teraz zakupić można samochód zasilany przez niektóre klasy ogniwi paliwowych (rozwiązania PEFC), wciąż istnieją problemy związane z ich aplikacją. Dotyczą one głównie: wysokich kosztów, trudności związanych z przechowywaniem paliwa, małą trwałością i żywotnością ogniwa oraz wysoką wrażliwością na czystość strumienia gazu. Substratami paliwa dla potrzeb ogniwi paliwowych jest wodór oraz tlen, które finalnie wytwarzają wodę. Mimo tego, że wodór ma bardzo wysoką gęstość wagową energii jego aplikacja jest utrud-

niona z powodu niskiej gęstości objętościowej energii. Paliwo wodorne należy do najdroższych w składowaniu, głównie ze względu na dużą przenikalność wodoru przez ścianki zbiorników [5]. Jedną z konwencjonalnych metod zapobiegającą przenikaniu jest absorpcja wodoru przez materiał zbiornika. Przeprowadzono wiele badań w celu odkrycia nowych materiałów, które umożliwiłyby magazynowanie wodoru w wystarczająco wysokim stężeniu, jednocześnie utrzymując odpowiednie ciśnienie i temperaturę. Początkowo badania te skupione były na wodorkach metali poprzez chemisorpcję wodoru. Zadowolające wyniki wykazały tylko nanowymiarowe tlenki metali kompozytowych.

W kolejnych fazach badań wysiłki skierowane były na fizycznym zamknięciu wodoru w materiałach porowatych. Fizyjsorpcja wodoru umożliwia szybki załadunek i rozładunek. Nanomateriały węglowe oraz metaloorganiczne sita molekularne (ang. metallo-organic sieves - MOFs) są dwoma dominującymi klasami materiałów w zakresie przechowywania wodoru w fazie stałej. Wraz z pojawieniem się nanorurek węglowych na początku lat 90. większość uwagi skupiła się wokół tych nowatorskich nanomateriałów. W 1997 r. po raz pierwszy zaobserwowano wysoką zdolność jednościennej węglowej nanorurki (ang. single-walled carbon nanotubes - WNTs) jako porowatego nośnika dla wodoru, który odnotował od 5 do 10wt% adsorpcji wodoru w warunkach otoczenia. W 1999 r. zaobserwowano znaczące wzmocnienie absorpcji wodoru, które wyniosło do 20wt% w wielościennych nanorurkach węglowych (ang. multi-walled carbon nanotube - MWNT) z domieszką metali alkalicznych w temperaturze 300K oraz ciśnieniu 0,1MPa. Wyniki te wykraczały poza normy ustalone przez Departament Energii Stanów Zjednoczonych, gdzie grawimetryczna gęstość wodoru powinna wynosić co najmniej 6wt%. Jednakże późniejsze testy wykazały, że nanorurki węglowe (ang. carbon nanotube - CNT) nie są przyszłościowym materiałem do absorpcji wodoru [1].

Obecnie badania dotyczą nanoporowatych materiałów (MOFs), które produkowane są w reakcji metali z cząsteczkami organicznymi. Ze względu na wyjątkowo dużą powierzchnię oraz strukturę chemiczną MOF cechuje wysoki potencjał do absorpcji wodoru.



Rys. 1. Odmianny alotropowe węgla używane do produkcji zbiorników wodoru dla potrzeb ogniw paliwowych: grafen, nanorurki, fuleren C₆₀ zawarty wewnątrz nanorurki oraz metaloorganiczne sita molekularne

Pomimo tego, że przerwane zostało wytwarzanie zbiorników wodoru za pomocą nanorurek węglowych, pojawienie się bazującego na węglu materiału, którym jest grafen przywróciło szanse na utworzenie takiej konstrukcji [11]. Materiał ten będzie mógł pochłaniać i odzyskiwać wodór poprzez zmianę temperatury. Chemiczne związanie poszczególnych atomów wodoru z powierzchnią grafenu zapewni jego magazynowanie. Przechowywany w ten sposób wodór nie będzie wraz z upływem czasu obniżał swojego stężenia. W odpowiednim

momencie poprzez podgrzanie złoża wódór odzyskiwany będzie w stanie cząsteczkowym. Badania w zakresie rozwoju tworzenia materiału bazującego na grafenie są w trakcie realizacji i potrzebują potwierdzenia, czy materiały nanoporowate oparte na jego strukturze są w stanie rozwiązać problem związany z magazynowaniem wodoru.

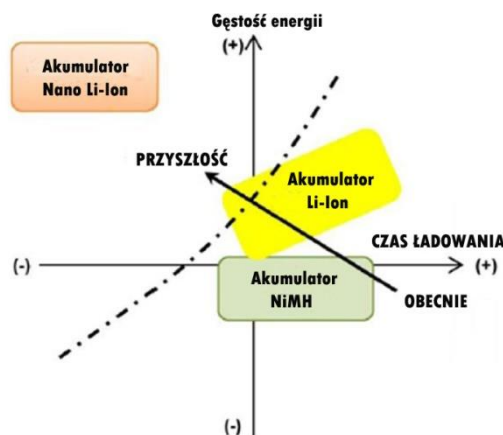
1.2. Akumulatory pojazdów elektrycznych

Pojazdy napędzane ogniwami paliwowymi skonstruowano ponad 45 lat temu. Niestety ich wydajność prądowa wciąż utrudnia szerokie zastosowanie na rynku motoryzacyjnym. W dodatku z powodu niskiej gęstości mocy ogniw paliwowych wymagają one urządzeń służących do magazynowania utworzonej energii. W zakresie dalszego rozwoju największy potencjał wykazują akumulatory litowo-jonowe, mimo tego, że w pierwszej generacji pojazdów elektrycznych wykorzystywano akumulatory niklowo-kadmowe oraz niklowo-metalowo-wodorkowe (przykład pojazdów GM EV1 oraz Toyota Prius) [2].

Przyszłe badania i doskonalenia względem tych akumulatorów skupiają się w zakresie poprawy pojemności, bezpieczeństwa ich użytkowania oraz szybkości ładowania. Ogromny potencjał w tym aspekcie wykazują materiały nanoskopowe [9].

Obecnie prowadzone są prace rozwojowe dotyczące stosowanych nanomateriałów na potrzeby katody i anody. Jednym z najbardziej obiecujących materiałów w tym zakresie jest krzem. Żeby móc w pełni wykorzystać ten pierwiastek potrzebne jest wyeliminowanie pewnej niestabilności jego nanostruktury występującej podczas procesu ładowania i rozładowania. Różne nanostruktury krzemu takie jak nanocząsteczki, nanodruty, nanorurki i ich kompozyty nanowęglowe wykazały wysoką pojemność i stabilność.

Dotychczas nie znaleziono odpowiednich narzędzi, by produkować tego typu akumulatory na szeroką skalę, ale według szacunków może to się zmienić w ciągu najbliższych 5-10 lat.



Rys. 2. Tendencja rozwojowa dotycząca przyszłościowych akumulatorów

1.3. Superkondensatory

Superkondensatory mogą służyć do oszczędzania energii w pojazdach. Pozwalają one wyłączyć silnik po zatrzymaniu samochodu i następnie w bardzo krótkim czasie ponownie go uruchomić. Umożliwiają także hamowanie regeneracyjnie, oddając tym samym do przechowania energię, co znacznie zwiększa sprawność energetyczną pojazdu i redukuje zanieczyszczanie powietrza. Ocenia się, że zatrzymywanie silnika i hamowanie regeneracyjne zmniejsza zużycie paliwa od 7 do 15%, a zmniejszenie emisji zanieczyszczeń powietrza przekracza 90% (w tym tlenków azotu o 50%) [11].

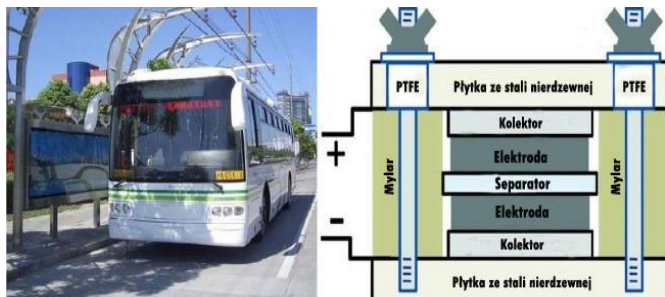
Superkondensator składa się z dwóch niereaktywnych porowatych elektrod z elektrolitem, pomiędzy które przyłożone jest napięcie.

Do dodatniej płyty przyciąga jony ujemne, a do ujemnej jony dodatnie. Powstają w ten sposób dwie warstwy oddzielonych od siebie ładunków. Pojemność jest proporcjonalna do powierzchni elektrod, a odwrotnie proporcjonalna do odległości pomiędzy nimi.

Zasada działania superkondensatora, bazującego na podwójnej warstwie elektrolitu jest znana od ponad stu lat. Pomimo że superkondensator jest urządzeniem elektrochemicznym, w jego mechanizmie magazynowania energii elektrycznej nie biorą udziału żadne reakcje chemiczne. Mechanizm ten jest w wysokim stopniu odwracalny i pozwala ładować i rozładowywać superkondensator setki tysięcy razy w czasie krótszym niż minuta. Najnowsze superkondensatory nominalnie wytrzymują milion cykli ładowania. Ich szerokie zastosowanie ograniczone jest poprzez niską gęstość energii, która wynosi od 1 do 5 Wh/kg. Porównując, dla akumulatorów stosowanych w pojazdach wspomniana gęstość wynosi od 10 do 500 Wh/kg [7].

W obecnie funkcjonujących dwuwarstwowych kondensatorach (ang. electric double-layer capacitor – EDLC) nanoporowaty węgiel działa jako elektroda. Aby zwiększyć gęstość energii superkondensatorów używa się różnych nanomateriałów takich jak MWNT, SWNT oraz polimerów przewodzących, jednakże wysoki koszt nanorurek oraz niektórych tlenków metali (np. RuO₂) sprawia, że nie są one na tyle wydajne, aby nadawać się na urządzenia magazynujące.

Pojawienie się grafenu zrewolucjonizowało ten problematyczny aspekt, gdyż materiał ten jest najcieńszą alotropową odmianą węgla. Oparte na grafenie pseudo-kondensatory (ang. pseudo-capacitors) są wciąż we wstępnej fazie badań, jednakże wyniki potwierdzają wysoką zdolność grafenowych rozwiązań EDLC do zwiększania gęstości energii. Prognozuje się, iż do 2020 roku połowa rynku grafenu przynależć będzie do sektora superkondensatorów [8].



Rys. 3. Po lewej stronie: Sinautec Ultracapacitor Bus, miejski autobus zasilany przez superkondensatory i akumulatory, które ładowane są podczas postoju na przystanku. Po prawej stronie: konwencjonalna konfiguracja dla superkondensatorów, w której formowana jest podwójna warstwa elektrolitów

PODSUMOWANIE

W celu dalszego rozwoju techniki ówczesnego świata potrzebna jest głębsza ingerencja w strukturę materiału. Nauką, która pozwala na to jest nanotechnologia. Z powodu korzystnego stosunku powierzchni do jednostki masy, nanocząstki wykazują większą aktywność biologiczną niż makrocząstki o tym samym składzie chemicznym. Wiele elementów zachowuje się odmiennie w skali molekularnej w zestawieniu ze skalą makroskopową. Obecnie nanocząsteczki produkowane są w dużych ilościach i sukcesywnie implementowane w finalne produkty.

Przemysł motoryzacyjny nie jest wyjątkiem i na stan dzisiejszy wdrażanych jest w nim wiele nowatorskich materiałów nanotechnologii. Opisywane w tej pracy aspekty związane z ogniwami paliwowymi w niedalekiej przyszłości mogą przyczynić się do zastąpienia konwencjonalnych silników spalinowych. Jediną przeszkodzą w implementacji opisywanych rozwiązań do produkcji seryjnej jest ich koszt produkcji, jednakże niebawem powinno się udać obniżyć go w takim

stopniu, żeby pojazdy zasilane ogniwami paliwowymi dostępne były dla każdego obywatela.

BIBLIOGRAFIA

1. Béguin, F., Frackowiak E., *Nanotextured Carbons for Electrochemical Energy Storage*, In: *Carbon Nanomaterials*, CRC Press, Florida, 2006.
2. Frattale Mascioli F.M., Pasquali, M., Mura F., *Automotive application of lithium-ion batteries: A new generation of electrode materials*, Industrial Electronics (ISIE), International Symposium, IEEE, Taipei, 2013.
3. Greeley J., Stephens I. E. L., Bondarenko A. S., Johansson T. P., Hansen H. A., Jaramillo T.F., Rossmeisl J., Chorkendorff I. & Nerskov, J. K., *Alloys of Platinum and Early Transition Metals as Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Nat. Chem, London, 2009.
4. Jacobson, M. Z., Colella, W. G. & Golden, D. M., *Cleaning the Air and Improving Health with Hydrogen Fuel-Cell Vehicles*, Science vol.308, Cambridge, 2005.
5. Lejda K., *Wodór w aplikacjach do środków napędu w transporcie drogowym*, Wydawnictwo KO-RAW, Rzeszów 2013.
6. Lejda K., Siedlecka S., *Wodór jako proekologiczne źródło energii w aplikacjach do pojazdów samochodowych*, Instytut Logistyki i Magazynowania, Czasopismo Logistyka nr 6/2014, Poznań 2014.
7. Mohseni M., Ramezanzadeh B.,Yari H., Moazzami Gudarzi M., *The Role of Nanotechnology in Automotive Industries. New Advances in Vehicular Technology and Automotive Engineering*, Intech, Rijeka, 2012.
8. Posmyk A., *Wpływ nowych technologii i materiałów na poprawę jakości transportu*, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Transport z.78, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2013.
9. Serrano, E., Rus, G., Garcea-Martenez, J., *Nanotechnology for Sustainable Energy*, Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 13, Amsterdam, 2009.
10. Subrahmanyam, K. S., Kumar, P., Maitra, U., Govindaraj, A., Hembram, K. P. S. S., Waghmare, U. V. & Rao, C. N. R., *Chemical Storage of Hydrogen in Few-Layer Graphene*, Proceedings of the National Academy of Sciences vol. 108, Boston, 2011.
11. Werner, M., Igel, V. Wondrak, W., *Nanotechnology and Nanoelectronics for Automotive Applications*, in *The Nano-Micro Interface : Bridging the Micro and Nano World*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2015.

Nanotechnology as a future of road transport development

In the article examined the possibility of applying nanotechnology to the transport vehicle based on the current achievements in this field. The three segments were shown regarding implementation of nanotechnology: fuel cells, batteries and supercapacitors. Work also moves issues of hydrogen storing in fuel cells tanks. In addition, it pointed the prospect of using described technology in the future.

Autorzy:

mgr inż. **Maksymilian Mądziel** – Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, Katedra Silników Spalinowych i Transportu