Нанотехнология на труднотопими оксиди за синтез на високотемпературни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали

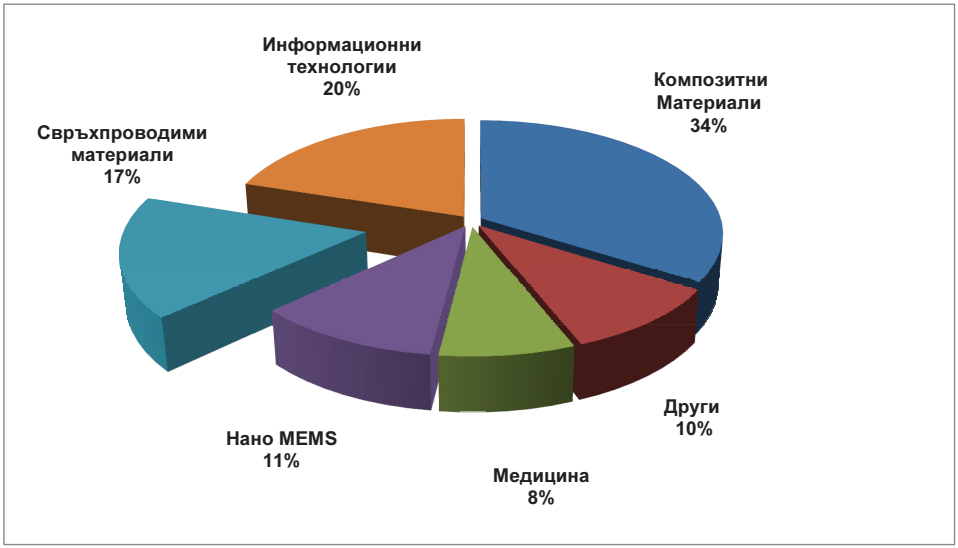
Десислава Колева, Желчо Стефанов

Nanotechnology refractory oxides for synthesis of high temperature superconducting ceramic and glass glass - ceramic materials: *Nanotechnology gives possibility for different applications of superconductivity in transmission lines, electrical machines, generators, transformers, high temperature superconducting ceramic and glass-ceramic materials and others. The aim of this work is to review the innovative methods for compound superconducting ceramic and glass-ceramic materials with included nanostructures. Methods for obtaining of high temperature superconducting ceramic and glass materials from refractory oxides are considered.*

Key words: *Refractory oxides, nanotechnology, superconductivity, microemulsions, superconductors.*

ВЪВЕДЕНИЕ

Нанотехнологията е поредната научно-техническа революция, чиито резултати вече се чувстват във всички сфери на материалното производство, техниката и бита. Структурите в нанометровия обхват се подчиняват на законите на квантовата физика, което коренно изменя техните механични, оптични и електрични свойства. Така наноразмерните частици придобиват огромно значение за микроелектрониката, катализата, медицината, керамиката и др. (Фиг. 1) [1, 2, 5].



Фигура 1. Аспекти на приложение на наноразмерните частици и наноструктурирани материали

През последните десетилетия редица автори и научни колективи от целия свят публикуват своите резултати в областта на нанотехнологиите. Наред със световната тенденция и у нас се наблюдава подем на научните търсения и разработки в сферата на нанотехнологиите. Експоненциално е нараснал броят на публикациите, патентите и проектите, свързани с наноструктурите. Изследвани са различни методи

за получаване, охарактеризиране и моделиране на наноструктури, и практическото приложение и развитие на наноматериалите и нанотехнологиите [1-5]. Разработват се и подходящи стъклокерамични технологии за производството на многокомпонентни свръхпроводими керамични материали, съдържащи сребро, телур, титанати, манганити и др. като нанодобавки.

Във връзка с горе изложеното, производството на керамични, стъклокерамични и композитни наноматериали със специфични свойства, както и непрекъснатото усъвършенстване на съвременните технологии – нанотехнологиите, налага получаването и изследването на нови суровини, отговарящи на специфичните изисквания към тях.

Целта на настоящата работа е да се направи преглед на иновативните методи за получаване на многокомпонентни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали с включени наноструктури.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Керамиката обхваща голяма група неорганични материали с многофазна структура. Съдържа над 50% кристална фаза, от 1 до 10% аморфна (стъкловидна) фаза и известно количество газова фаза. Техническата керамика се състои от изкуствено синтезирани материали с различен състав - оксиди, карбиди, нитриди, бориди, силициди и др. Керамичните (порцеланови) компоненти (Фиг. 2) за силови електропроводи, станции и апаратура се състоят от TiO_2, CaO, MgO, BaO, SiO_2, Al_20_3 и др.

Фигура 2. Някои керамични (порцеланови) компоненти за изделия с потребителски характеристики

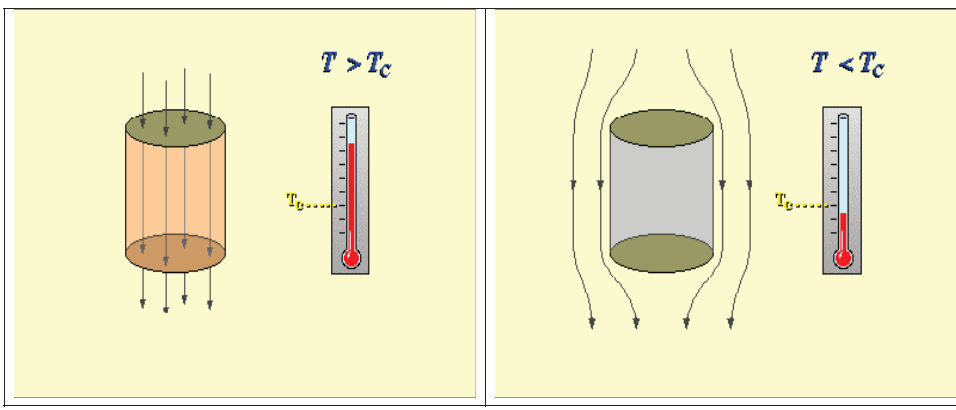
Неотдавна откриването на свръхпроводимост в различни керамични оксиди постави началото на нова ера в изследванията на свръхпроводимостта и свръхпроводимите материали. Това бе голям пробив в науката – за първи път свръхпроводимостта можеше да бъде наблюдавана и изследвана [6].

Свръхпроводимостта се явава един от най-бързо развиващите се клонове на физиката със значителни открития направени не преди стотици години, а в последните няколко десетилетия**.** Първите открити свръхпроводници са метали, но в следващите години явлението е наблюдавано и в редица съединения и сплави. Открити са и органични свръхпроводници, както и керамични материали, притежаващи свръхпроводимост при температура Tc > 100 K. Материалите с критична температура Tc > 77 K се разглеждат като “високотемпературни” свръхпроводници, а останалите свръхпроводници се наричат “нискотемпературни”. Най-висока критична температура (Tc) е наблюдавана в $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ (Tc = 138 K) и в системата $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (Tc =164K), но при налягане (P =31GPa) [6, 7].

Към високотемпературните свръхпроводници (свръхпроводници от „втори тип”) спадат елементите V, Tc, Nb, съединения и сплави, медни перовискити, органични

свръхпроводници, както и керамични материали, притежаващи свръхпроводимост при Тс > 100 К и представляват изключителен интерес за промишлеността. Отличават се от свръхпроводниците от „първи тип" (нискотемпературни) по няколко признака. Характерни за тях са високи стойности на критичната температура, критичния ток и критичното магнитно поле. Преходът от нормално в свръхпроводимо състояние преминава през област на "смесено състояние". За тях са характерни две критични магнитни полета – Bc_1 and Bc_2. Притежават кристални решетки от типа TET и ORTH. Свойствата им не могат да се обяснят с помощта на двойките на Купър и поведението им не е напълно обяснено [6, 7].

Поведението на свръхпроводник от „втори тип" в магнитно поле, за температури по-високи и по-ниски от критичната, е визуализирано на Фиг.3.



Фигура 3. Интерпретация на поведението на високотемпературен свръхпроводник при Т > Тс и Т < Тс

Известно е, че керамичните материали в нормално състояние са изолационни, но когато например купратите се наситят с атоми на елементи като лантан или церий, моментално се превръщат в чудесни проводници. Така „необичайната керамика" би могла да разшири възможностите на свръхпроводниците, а керамичните материали с „двойствена самоличност" могат да доведат до нови високотемпературни свръхпроводници.

При производството на керамични и композитни материали със специфични свойства, нанотехнологиите имат значителна роля за получаване на изходните компоненти във финнодисперсно състояние, което не само интензифицира процеса на синтез, но води и до подобряване и възпроизводимост на свойствата. Проучванията показват, че синтезирането на свръхпроводими композитни керамични и стъклокерамични материали с участието на различни наноразмерни частици, представлява изключителен интерес за изследователите.

Търсенето и разработката на подходящи суровини и материали, както и синтезирането на оригинални състави на свръхпроводима керамика за нуждите на направление - свръхпроводимост, е свързано с разширяване на разбиранията за връзките между: състав, фазообразуване, микроструктура и свойства на твърдите тела.

Според редица автори характеристиките на наноструктурираните материали зависят силно от приложения метод на синтез. Един от ефективните методи, с

целенасочено регулиране размера на ултрафинните частици в процеса на самия синтез, е получаването им в обратни микроемулсионни системи (W/O) или т. нар. метод на обратния мицел. Вода/масло (W/O) микроемулсията се използва като специален микрореактор за синтезиране и ограничаване растежа на различни неорганични и органични наноструктури. Този подход увеличава хомогенността на химичният състав на нано ниво, а също така улеснява и получаването на сравнително монодисперсни частици [2-5].

Български учени вече провеждат изследвания върху синтезиране на монодисперсни наночастици в обратна микроемулсионна система. Изследвано е влиянието на реакционните условията на синтеза на наноструктури по използвания метод и са предложени някои аспекти на приложение на получените наноструктури за получаването на продукти с потребителски качества. Наноструктурите на основата на алкалоземните карбонати (бариев, калциев и никелов карбонат) със среден размер, вариращ в теснинят интервал 10 – 20 nm, са получени посредством химична реакция в микроемулсионни условия, чрез карбонизиране на съответния неорганичен разтвор [2-4].

Във връзка с горе казаното съчетаването на микроемулсионната техника за получаването на монодисперсни нанопрахове на метални окиси и карбонати с подходящи стъклокерамични технологии (зол-гелна технология, конвенциална керамична технология, закалка от стоплика чрез ролкова техника и др.), се оказва иновационен подход за получаването на многокомпонентни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали, съдържащи различни нанодобавки.

Чрез използването на съвременни методи като електронна микроскопия, рентгенофазов и рентгеноструктурен анализ и др. могат да се проведат системни изследвания върху фазообразуването, структурата и свойствата на получените наноструктури и синтезираните с тяхно участие свръхпроводящи керамични и стъклокерамични материали. Важна задача пред изследователите в тази насока ще бъде и установяването на оптимални температурно-временни параметри при получаването на изходни състави и добавки, осигуряващи синтез на качествени високотемпературни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали. Също така синтезиране на оптимални състави на последните и изследване влиянието на различните нанодобавки върху спичането, микроструктурата и свойствата на многокомпонентните свръхпроводими керамични и стъклокерамични изделия и охарактеризиране на последните.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При производството на свръхпроводими керамични и композитни материали със специфични свойства, нанотехнологиите имат значителна роля за получаване на изходните компоненти във финнодисперсно състояние, което не само интензифицира процеса на синтез, но води и до подобряване и възпроизводимост на свойствата на продуктите. Комбинирането на микроемулсионната техника за получаването на монодисперсни нанопрахове на метални оксиди и карбонати с подходящи стъклокерамични технологии, се оказва иновационен подход за получаването на многокомпонентни свръхпроводими керамични и стъклокерамични материали, съдържащи различни нанодобавки.

Също така с използването на различни наноструктури като изходни суровини при получаването на такива материали, значително ще се понижат температурите на синтез (с около 40%), ще се осигури хомогенност на компонентите и микродобавките, което пък ще гарантира получаването на изделия със зададен химичен състав и свойства на високотемпературен свръхпроводник.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторите изказват своята благодарност на Фонд Научни Изследвания към МОМН за оказаната финансова помощ и съдействие при разработката на настоящата работа.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Andrievskiy,R.A. Nanomaterials: concept and current problems. Ross.khim.J., Moscow, 2002, XLVI, 5, 50-56.

[2] Slavova,A., Ch.Karagiozov, B.Bogdanov. A study the effect of the concentration of the initial solutions of reagents in the synthesis of monodispersed nano-sized particles of $BaCO_3$ in a reverse microemulsion system. Annual Assen Zlatarov University, Bourgas, 2006, v. XXXV, 1, 34-37.

[3] Славова,А., Хр.Карагьозов, Б.Богданов, Й.Денев. Системно изследване на ролята на реакционните условия при синтеза на наночастици от $BaCO_3$ посредством пълен факторен експеримент. Сборник доклади от Научна конференция с международно участие „Стара Загора 2006”, Том I, Технически науки, Химия и Физика, 2006, 370-375.

[4] Георгиева,А., Б.Богданов. Изследване на наноразмерни частици от никелов карбонат синтезирани по микроемулсионен метод. Химични, биохимични технологии и опазване на околната среда, Сборник доклади, Лятна школа 06. 07.-08. 07. 2010 г. – Бургас, 54-58.

[5] Pillai,V., P.Kumar, M.J.Hou, P.Ayyub, D.O.Shah. Preparation of nanoparticles of silver halides, superconducctors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors. Advances in Coll. and Interf. Sci., 1995, 55, 241-269.

[6] Нанчева,Н., П.Дочева. Свръхпроводимост: експериментиране и визуализиране с помощта на видеоклипове. Сборник доклади на 35 Национална конференция по въпроси на обучението по физика на тема: ”Експериментът в обучението по физика”, Плевен, България, 2007, 55-60.

[7] Назърова,Е., С.Ангелов. Електрически мотор базиран на високотемпературни свръхпроводими материали. I-ва научна конференция с международно участие, Сборник доклади ЕМ ’11, Русе, България, 2011, 11-19.

За контакти:

Проф. д-р Желчо Стефанов, У-тет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, Факултет по Технически науки, Катедра „Химично инженерство“, тел: +359/56/858/255, e-mail: zhstefanov@abv.bg

Гл. ас. д-р Десислава Колева, У-тет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас, Факултет по Технически науки, Катедра „Химично инженерство“, тел: +359/56/858/424, e-mail: desikol2002@yahoo.com

Докладът е рецензиран.