

**НАНОТЕХНОЛОГИЯ НА КАРБОНАТНИ НАНОРАЗМЕРНИ СТРУКТУРИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО НА СВРЪХПРОВОДИМИ КЕРАМИЧНИ И СЪТЪКЛОКЕРАМИЧНИ МАТЕРИАЛИ**

**Адриана Георгиева\*, Краси Панайотова, Желчо Стефанов**

*Университет "Проф. Д-р Асен Златаров"-Бургас*

*Факултет по Технически науки, Катедра "Химично инженерство"*

*8010 Бургас, България*

*e – mail: adrianaslavova@yahoo.com\* ; krasi2502@yahoo.com; zhstefanov@abv.bg*

**NANOTECHNOLOGY ON CARBONATE NANOSIZED STRUCTURES TO OBTAIN SUPERCONDUCTING CERAMIC AND GLASS CERAMICS MATERIALS**

**Adriana Georgieva\*, Krasi Panayotova, Zhelcho Stefanov**

*University "Prof. D-r Assen Zlatarov" – Bourgas*

*Faculty of Technical Sciences, Department of Chemical Engineering*

*8010 Bourgas, Bulgaria*

*e – mail: adrianaslavova@yahoo.com\* ; krasi2502@yahoo.com; zhstefanov@abv.bg*

**ABSTRACT**

Superconductivity is one of the fastest growing branches of physics with significant discoveries made in the last few decades. Upon receipt of the superconducting ceramic and glass materials with specific properties, nanotechnology play a significant role in the formation of the initial components in superfine condition which substantially intensify the process of synthesis and improves the reproducibility of the properties of the products. The purpose of this paper is to review current approaches to obtain superconducting materials with nanoscale structures.

*Key words: superconductivity, superconducting materials, nanotechnology, carbonate nanosized structures*

\* - автор за кореспонденция

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Свърхпроводимостта е един от най-забележителните физични феномени, който е обект на задълбочени изследвания с едновековна история.

Откриването на керамичните свърхпроводими материали в края на 1986 г. поставя нови проблеми в развитието на съвременните наука и технологии. Интересът към тези сравнително „нови“ материали нараства значително през последното десетилетие. Дължи се на съществените промени, които биха настъпили с въвеждането на свърхпроводимите материали в бита и техниката [1-3].

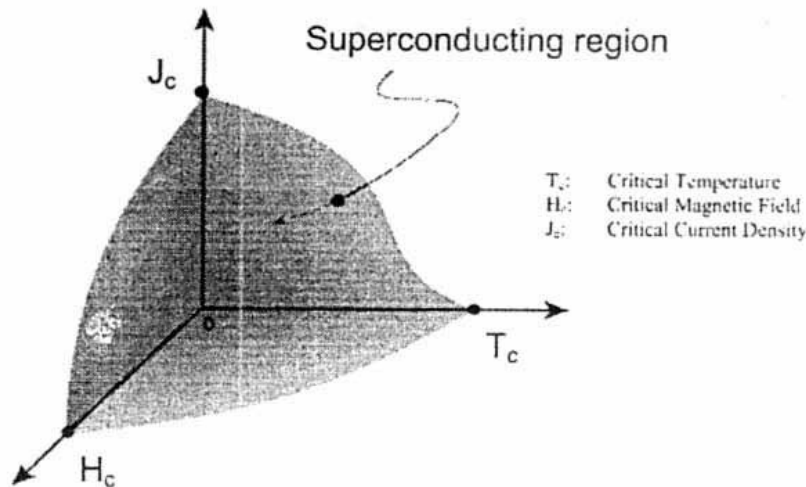
При получаването на свърхпроводими керамични и стъклокерамични материали със специфични свойства, нанотехнологиите имат значителна роля за формирането на изходните компоненти във финнодисперсно състояние, което съществено интензифицира процеса на синтез и подобрява възпроизводимостта на свойствата на продуктите.

Целта на настоящата разработка е да се направи преглед на съвременните подходи за получаването на свърхпроводими материали с включени наноразмерни структури.

**ИЗЛОЖЕНИЕ**

Свърхпроводимост (СП) е явлението на скокообразно намаляване до нула на специфичното съпротивление и рязко увеличаване на електрическата проводимост при определена, характерна за даденото вещество температура. Веществата, притежаващи такива свойства се наричат свърхпроводници, а температурата на преход в свърхпроводимо

състояние  $T_c$  - критична температура. СП може да се разруши от външно магнитно поле или от силен електричен ток. Трите критични стойности – на температурата  $T_c$ , на магнитното поле  $H_c$  и на електричния ток  $I_c$  – определят областта, в която даден материал е СП (Фиг. 1).

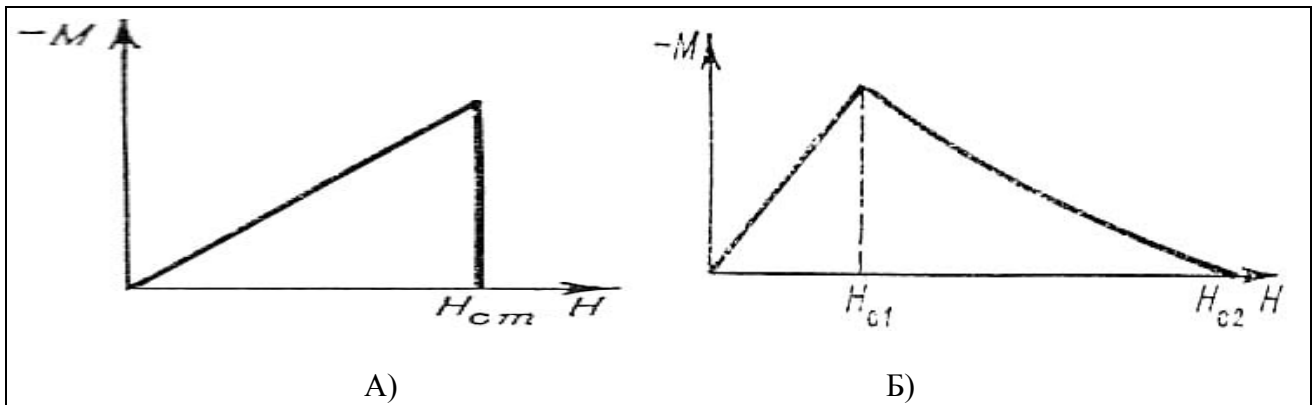


**Фигура 1. Критични параметри – магнитно поле  $H_c$ , температура  $T_c$  и плътност на тока, определящи областта на СП състояние**

Първият открит свръхпроводник е живак с критична температура около 4 К (1911 г. Хайке Камерлинг Онес). През 1974 г. започва изследването на оксидна керамика от вида  $BaPb_{1-x}VxO_3$ . Забележително е, че става дума за вещество, което като правило е изолатор и затова дълго време не е между кандидатите за ВТСП. Особено забележителен е фактът, че най-добрите проводници не са свръхпроводници, а обратно – тъкмо лошите проводници имат такова свойство. Това показва, че механизмът на СП вероятно е съвсем различен от механизма на обичайната проводимост. Към края на 1970-те години е постигната  $T_c=13$  К за съединение с  $x=0.25$ . В продължение на няколко години се търсят свръхпроводници с подобна структура, но с по-висока  $T_c$ .

Откриването на керамичните свръхпроводими материали в края на 1986 г. поставя нови проблеми в развитието на съвременните наука и технологии. Беднорц и Мюлер установяват в керамика на основата на La-Ba-Cu-O свръхпроводящи свойства при температура на прехода  $T=35$  К. След многобройни експерименти най-важната стъпка е направена с откриването на керамика на база Y-Ba-Cu-O с  $T_c = 90$  К, а в средата на 1987 г. е разработена керамика на основата на Y- съединения, която преминава напълно в свръхпроводимо състояние в течен азот [1-3].

Още по-настойчиво продължава експерименталното търсене на нови свръхпроводящи материали. Истински ренесанс в развитието на свръхпроводимостта настъпва с откриването на високотемпературната свръхпроводимост (ВТСП) и създаването на нов клас съединения с рекордни критични температури. ВТСП са системи с изключително комплексни свойства, дължащи се на сложна кристална структура и химичен строеж. С тяхното изучаване се заемат много институти и лаборатории в света. Установено е, че новите свръхпроводници са от втори род, което се потвърждава от вида на зависимостта на намагнитването  $M$  от приложеното поле  $H$  (Фиг. 2).



**Фигура 2. Зависимост на намагнитването  $M$  от външното поле за:  
(А) свръхпроводници от I род и (Б) от II род**

През 1987-1988 г. са открити още няколко ВТСП. От тях най-високи  $T_c$  имат съединенията  $Tl-Ba-Cu-O$ , за които, в зависимост от процентния състав, критичните температури се менят от 105 до 125 К. Засега се смята, че най-висока критична температура при нормално налягане е тази на купрата  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$  с  $T_c=135$  К [1-3].

Засега все още не знаем отговора на въпроса за физическия механизъм на ВТСП на керамичните образци. А това е важно както за теорията, така и за приложенията на СП и особено за търсенето на СП при стабилни температури.

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.

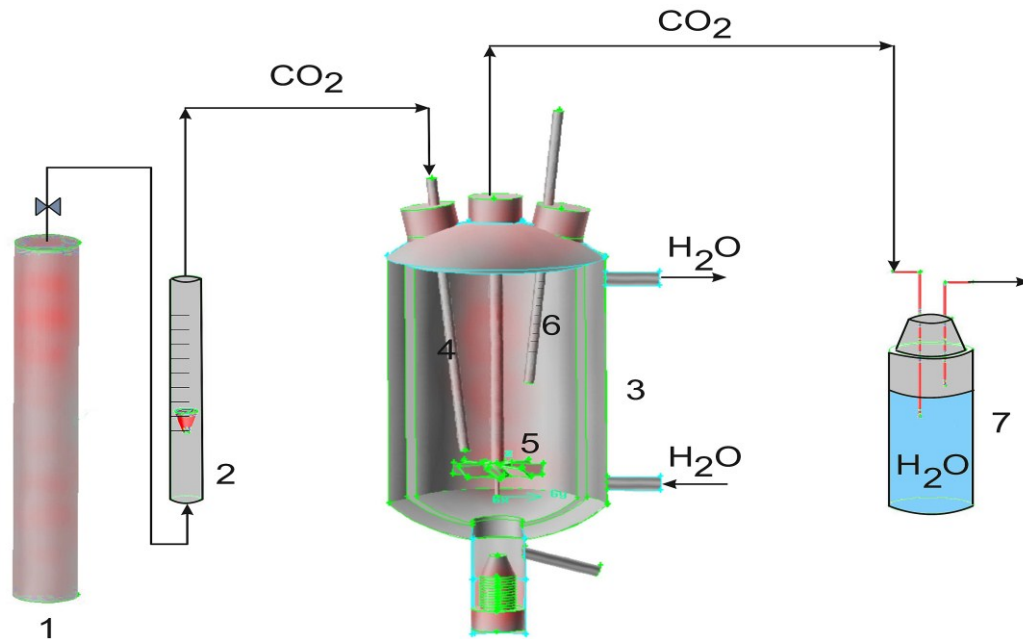
При производството на керамични и композитни материали със специфични свойства, нанотехнологиите имат значителна роля за получаване на изходните компоненти във финодисперсно състояние, което не само интензифицира процеса на синтез, но води и до подобряване и възпроизводимост на свойствата.

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 приложния метод на синтез. Един от ефективните методи, с целенасочено регулиране размера на ултрафинните частици в процеса на самия синтез, е получаването им в обратни миемулсионни системи (W/O) или т. нар. метод на обратния миецел. В последните няколко десетилетия тези дисперсни системи успешно се използват като реакционна среда, позволяваща реализирането на химични реакции и синтезирането на различни органични и неорганични вещества. Характерна особеност на миемулсиите е т.нар. „динамичен процес на обмен“. Емулсионните капки в тях непрекъснато се обединяват и разпадат, при което те обменят вещество по между си [4, 5].

С развитието на „новите технологии-нанотехнологиите“, тази тяхна особеност постепенно придобива значение на интересна алтернативна реакционна среда за получаването на относително монодисперсни малки колоидни частици.

Авторският колектив провежда изследвания върху синтезиране на монодисперсни наночастици в обратна микроемулсионна система. Изследвано е влиянието на реакционните условия 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 тесният интервал 10 – 20 nm, са получени посредством химична реакция в микроемулсионни условия, чрез карбонизиране на съответния неорганичен разтвор [5]. Принципната схема на инсталацията за получаване на карбонатни наноразмерни структури посредством микроемулсионна техника е представена на Фиг. 3.



**Фигура 3. Принципна схема на инсталацията за получаване на карбонатни наноразмерни структури посредством микроемулсионна техника**

**Легенда:** 1 - бутилка с въглероден диоксид; 2 – ротаметър; 3 - реактор с разбъркване; 4 – барботьор; 5 – разбъркващо устройство; 6 – термометър; 7 - дрекселно шише

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, конвенционална 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.

Във връзка с направеното изложение научно-изследователската дейност на работния колектив е ориентирана, както по отношение на фундаментални изследвания, така и в технологично и инженерно направление за синтез на традиционни и авангардни материали

(стъкла, керамика, свързващи материали, нанокompозити и т.н.). 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 финодисперсно 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 60%), ще се осигури хомогенност на компонентите и микродобавките, което пък ще гарантира получаването на изделия със зададен химичен състав и свойства на високотемпературен свръхпроводник.

Авторският колектив има за свой бъдещ приоритет поддържане и подобряване на образователното и изследователското ниво в областта на модерното материалознание и инженерството в комбинация с една стратегическа визия по отношение на синтез и охарактеризиране на наноразмерни материали.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Bednorz, J., K. Müller, 1986, Z. Phys. B 64, p. 189.
2. Y. Zhao, C.H. Cheng, M. Xu, C.H. Choi, X. Yao, in: A.V. Narlikar (Ed.), Studies of High Temperature Superconductors 41, NOVA Science Publishers, New York, 2002.
3. Нанчева, Н., П. Дочева, 2007, Свръхпроводимост: експериментирание 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, стр. 55-60.
4. Pillai, V., P. Kumar, M.J. Hou, P. Ayyub, D.O. Shah, 1995, Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors. Advances in Coll. and Interf. Sci., 55, p. 241-269.
5. Георгиева, А., Б. Богданов, 2011, Разработване на методика за получаване на карбонатни наноразмерни частици в обратна микроемулсионна система, "Химични, биохимични технологии и опазване на околната среда, Сборник доклади, Школа 10.11 – 12. 11. 2011г. Бургас, стр. 1-5.

**Настоящото изследване е финансирано от Научно-изследователски сектор, „Научна и художествено-творческа дейност“ при Университет „Проф. Д-р Асен Златаров“-гр.Бургас, Факултет по технически науки, с научноизследователски проект ДОГОВОР № НИХ - 286.**