

ПЛАЗМЕНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Г. ВИСОКОВ

Минногеоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1100 София
Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Кл. Охридски“ № 8, 1756 София
Ел. поща: vissokov@abv.bg

1. НАНОТЕХНОЛОГИИ И НАНОМАТЕРИАЛИ

1.1. Що е нанотехнология?

Ако погледнем как се подразделя едно цяло през три порядъка, картината е следната: мили – 10^{-3} , микро – 10^{-6} , нано – 10^{-9} , пико – 10^{-12} , фемто – 10^{-15} , ато – 10^{-18} , цепто – 10^{-21} , и т.н. Следователно, ако някоя част е „нано“ от нещо (дължина, време, маса и др.), това ще рече, че става дума за една милиардна от това нещо. Основната специфика на нанотехнологиите е, че те не са аналогични на технологиите, които боравят с материали в големи количества и размери, познати в ежедневието [1–7]. Материалите от всекидневната ни практика са най-често подредени периодични структури, в които отделните атоми от един и същи вид са поставени при еднакви условия сред съседите си и проявяват по аналогичен начин свойствата си. Те оформят колективно поведение, което ние сме изучили и използваме. С намаляването на размерите, влиянието на индивидуалността на всеки атом се проявява все по-силно, за да достигне накрая до доминиращо. Като имаме предвид, че диаметърът на един атом е от порядъка на пикометри (напр. диаметърът на водородния атом е $0.053 \text{ nm} = 53 \text{ pm}$), достигайки атомно ниво на подреждането, може да говорим за пикотехнологии.

Тук квантовият характер на явленията и множеството въздействия, които могат да променят съществено поведението на единичния атом при групирането му с други от еднакъв или различен вид, могат да доведат до създаване на материали със съвсем различни, а понякога и с необичайни свойства. Тази особеност е причина за големия интерес към този нов вид материали и технологии. За да могат тези технологии да се развият и да се създадат на тяхна основа нови материали, очевидно ще трябва да се създадат и благоприятни предпоставки за това: развитие на уреди за наблюдение и манипулиране на наноекти, развитие на познанията за тези обекти, създаване и об-

учаване на специалисти, запознати с квантовите явления, способни да мислят по начин, съответстващ на новите постижения на науката.

Не е трудно човек да предположи, че най-доброто решение на проблемите, свързани със създаването и използването на наноектите, би било атомите да могат да бъдат подредени един по един. В такъв случай би могла не само да се повтори всяка позната досега комбинация от атоми, но да се реализират и онези подреждания, които да доведат до създаване на нови материали. Както трябва да се очаква, проблемите, свързани с манипулирането и подреждането на атоми, не са малко и все още не всички са решени [4]. Нещо повече, дори въпросът, възможна ли е произволна подредба на атоми, е дискуссионен. Едно съществено възражение срещу възможността за произволно подреждане е, че атомите, при приближаването си близо един до друг, се свързват помежду си. Това означава, че атомът, който искаме да пренесем, трябва да се свърже с устройство, с което да го пренасяме, и когато го поставим до другите атоми, той да се отдели от преносителя си, за да се свърже в новата атомна конфигурация. Решение на проблема учените търсят в използването на помощни повърхности. Тогава свързването на атомите помежду им става върху повърхността (най-често на кристал), върху която те остават постоянно прилепени. Самото преместване на вече захванатите от повърхността атоми е технически възможно и бе демонстрирано от специалистите на IBM с подреждане на железни атоми върху медни кристали и ксеноннови атоми върху никелови [4], т.е. реализирана е една пикотехнология.

Особено подходящи за линейни подреждания са краищата на атомните равнини на кристалите. За добавяне или отнемане на атоми от повърхност най-удачно е да се използват молекули, чиито връзки с атома, който трябва да се поставя

или маха, са съответно по-слаби или по-силни от връзката на атома с атомите от повърхността.

За да се създаде една структура от повече атоми или набор структури от един и същи вид, е необходимо процесът на подреждане да може да се провежда бързо и точно. Освен това, за да се създаде материал, имащ практическа стойност, е необходимо броят на подредените атоми в него да бъде огромен. Това отдавна породило идеята за създаване на микророботи, способни да извършват атомни подреждания, да се самовъзпроизвеждат, когато е необходимо, и да работят едновременно [4].

Нанотехнологиите обхващат широк кръг от приложения [1–7] в различни области на човешката дейност както следва: индустрии – машиностроение, авиационна (космонавтика), химическа, металургия (прахова и металокерамика) – специални стомани и сплави; електроника и комуникации; фармация и медицина; околна среда – екология; военно дело и борба срещу тероризма [5]. За тази цел се използват редица наноразмерни материали – прахове (метали, сплави, оксиди, нитриди, карбиди, карбонитриди, бориди, катализатори, пигменти и т.н. [3]), нови материали и химикали, конструкционни материали, въглеродни нанотръбички (фулерени), нанокомпозити, самоорганизиращи се ансамбли, наноструктурирани катализатори и адсорбенти, филмови покрития (тънки филми) и др [5]. Освен това обект на нанотехнологиите са наностройства, наносензори и наноапарати [5].

1.1.1. От нано- към пико-, ато- и цептонаука и цептотехнологии

Явно в материалознанието можем да говорим за нано- и най-много за пикотехнологии. Във времеизмерването науката успя да отмести границата на миниатюризацията още по-нататък. Вече се използва представката „ато“, с която се означава една милиардна от „нано“ размера. Учените успяха да измерят поне за сега най-късия интервал от време – около 100 атосекунди. В лазерната техника се осъществяват импулси с продължителност 250 атосекунди. Времетраенето на електроните на нови по-високи орбити, заети в резултат на внесена външна енергия, вече се измерва с точност до 100 атосекунди, т.е. грешката, с която се измерва импулсът в уравнението на Хайзенберг, става пренебрежимо малка.

Конструирана е везна, която отчита разлики в теглото до десети от атограма. Така например най-малкото количество, на което реагира конструирана

ната атовезна, е 0.39 атограма, което се равнява приблизително на 10^4 атома. Тази чувствителност на атовезната е напълно достатъчна за „теглене“ на вируси. В обозримо бъдеще може да очакваме създаването на цептовезна, която да мери теглото на цептограми, т.е. една хилядна от атограма.

При тези размери нанотехнологиите изглеждат тромави и гигантски. Явно пред нас са цептотехнологиите.

1.2. Наноразмерни материали

Наноразмерните материали представляват твърди вещества или композиции (композиционни наноматериали) на структурни елементи – главно кристалити – с размер поне в едно направление от порядъка на нанометри. Различните видове наноструктурирани материали могат да се класифицират в 12 основни групи в зависимост от формата (размерността) и химичния състав на градивните им елементи. Атомната структура и свойствата на наноструктурираните материали се различават едни от други по монокристалната и/или аморфната структура при еднакъв химичен състав. Тези отклонения се дължат на намалените габарити на кристалитите, различната им форма (тънки пластинки, иглички или правилни геометрични форми), намалената плътност и/или промяна на координационните числа на повърхността между структурните елементи. Наноструктурираните материали са неравновесни твърдофазни системи, чиито свойства зависят от метода и в частност от температурата на получаването им.

2. ПЛАЗМОХИМИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

2.1. Характеристика и приложения на нискотемпературната плазма

Понятието *плазма* е въведено през 1923 г. от американските физици И. Лангмюир и Тонкс. Плазмата е такова състояние на веществото, при което значителна част от атомите и/или молекулите е йонизирана. Следователно към трите състояния на веществата – твърдо, течно, газообразно, трябва да прибавим и четвъртото – плазмата. Във Вселената над 99% от веществото се намира в плазмено състояние – звезди, междузвезден газ. Плазмата се получава под влияние на електрични полета (дъгова, индукционна, коронен разряд, тлеещ разряд и др.), мощно топлинно излъчване, ударни вълни, адиабатично свиване на газовете, лазерно облъчване, облъчване с

а- или σ -лъчи, при някои химични реакции, ядрени реакции и др. [1].

По температурен признак плазмата може да се раздели на два основни вида [1,3,9,20]:

1) *Високотемпературна (термоядрена) плазма*, която съществува при температури от порядъка на $10^6 \div 10^8$ К. С изследването на тази плазма се занимават астрофизиката, геофизиката, теорията на слънчевите петна и движението на междувезденния газ. С високотемпературната плазма учените се сблъскват при изследването на управляемите термоядрени реакции.

2) *Нискотемпературна плазма (НТП)* с температура от порядъка на $10^3 \div 10^5$ К, представляваща частично йонизиран газ. Тук може да се отнесе и газоразрядната плазма – електрически разряд в разреден газ. В условията на НТП се реализират *плазмохимичните процеси (ПХП)*. Тъй като по-нататък ще става дума само за НТП, понятието „нискотемпературна“ за краткост ще изпускате. НТП може да бъде *термична* и *нетермична (студена)*. В плазмата в зависимост от градусните ѝ елементи могат да се различат следните видове температури: електронна – T_e , йонна – $T_{\text{й}}$, и атомна или молекулна – T_a, T_m . Температурата на всички частици, изграждащи термичната плазма, е приблизително еднаква ($T_e \approx T_{\text{й}} \approx T_a \approx T_m$). Температурата на свободните електрони в нетермичната плазма ($T_e \approx 1\text{eV} \approx 10000$ К) е много по-висока от тази на йоните, атомите и молекулите ($T_e \gg T_{\text{й}} > T_a \approx T_m \approx 500$ К). Получаването на термична плазма с температура до 5×10^4 К е възможно в електрична дъга, а на нетермичната – в електрични високочестотни индукционни (ВЧИ) и свръхвисокочестотни (СВЧ) разряди. Апаратите, в които се получава плазмата, се наричат плазмени генератори или *плазмотрони*.

Физичните свойства на плазмата доста се отличават от свойствата на газовете, които съдържат само неутрални частици. Газовете не се влияят съществено от електрични и магнитни полета, не светят, докато плазмата свети (изпуска лъчение в микровълновия, оптичния и рентгеновия диапазон) и под въздействието на електрично поле се зарежда с електричен ток, а под въздействието на магнитно поле се отнася като своеобразно диамагнитно вещество.

Важно условие за съществуване на плазмата са *локалното термично равновесие* и *квазинеутралността*. Локалността на термичното равновесие между различните частици в елементарния обем

на плазмата се обуславя от неравномерното разпределение на температурата по сечението и дължината на плазменния обем. Квазинеутралността на плазмата означава равенство на обемните концентрации на положително и отрицателно заредените частици на плазмената струя. Ако означим концентрацията на положително заредените частици в обема на плазмата с N^+ , а на отрицателно заредените – с N^- , за да се изпълни условието за квазинеутралност, необходимо е $eN^+ \approx eN^-$. Установяването на термодинамично равновесие в плазмата се подпомага от процесите на йонизация и възбуждане на частичките (молекули или атоми) и от обратния процес – рекомбинацията. Тези процеси се характеризират с температура на йонизация и температура на възбуждане.

Степента на йонизация на плазмата G представлява отношението на електрически заредените частици ($N_{\text{ел.з.}}$) към общия брой частици в плазменния обем (N_0 – електроннеутрални, и $N_{\text{ел.з.}}$), т.е. $G = \sum N_{\text{ел.з.}} / (\sum N_0 + \sum N_{\text{ел.з.}})$ [1].

Слабо йонизирана плазма е тази, в която концентрацията на електроните $N_e < 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (степен на йонизация под 10%). Плътноста на плазмата се определя от броя на йонизираните частици в 1 cm^3 .

Плазмата се характеризира с изключително висока топло- и електропроводност. Високото ѝ топлосъдържание (енталпия), което освен от средномасовата ѝ температура зависи и от вида на йонизирания газ, предопределя нейното използване като носител на концентрирана топлинна енергия. Средномасовата температура се определя от температурата на тежките частици – йони, радикали, атоми и молекули, и не отчита електронната температура.

НТП се използва за провеждане на химични реакции [1] като: 1) източник на много концентрирана специфична енергия, с други думи, като източник на високо топлосъдържание при високи температури; 2) източник на положителни и отрицателни йони, които дават възможност да протичат йонни и йонно-молекулни реакции; 3) мощен източник на светлинно излъчване за фотохимични реакции.

НТП може да бъде използвана за провеждане на химични реакции като източник на топлинна енергия и като извънредно реактивоспособен агент.

ПХП са особено перспективни за промишлена реализация на посочените химични реакции [1,3,9], когато: 1) равновесието е изтеглено в посока на високите температури; 2) скоростта рязко нараства с повишаване на температурата; 3) високи добиви се постигат при неравновесни условия; 4) използват се

широкодостъпни, евтини, с непостоянен състав су-
ровини, чието преработване по традиционните ме-
тоди често пъти е икономически нецелесъобразно
или дори невъзможно.

В началото на ХХІ в. НТП намира разно-
странни приложения в химическата промишлен-
ност и металургията [1–25]. В областта на *неор-
ганичната химична технология* [1,3,8,9,11,
15–17,19,20,25] се осъществява: високотемпера-
турно фиксиране на азота с оглед получаване на
азотна киселина; за обезфлуоряване на природ-
ни фосфати и окисляване на фосфор и пещен газ
от фосфорното производство за получаване на
азотнофосфорни торове; за синтезиране на ци-
ановодородна киселина; за получаване на редица
неорганични пигменти – титанов диоксид; по-
лучава се технически и чист силиций и силици-
еви съединения – бели сажди (силициев диоксид),
двуалуминиев триоксид; за окисляване на хло-
роводород до хлор; за получаване на хидразин,
калциев цианамид; за редуциране на метали от
оксиди, халогениди, сулфиди и други съедине-
ния; за отделяне на ценни компоненти от руди и
концентрати; за конверсия на халогениди в ок-
сиди, нитриди, карбиди и редица други пиг-
ментни и топлоустойчиви оксиди, нитриди, кар-
биди (карбонитриди), хидриди и бориди, шпин-
нели и смесени оксиди, флуориди, озон, високо-
активни катализатори, сорбенти и др. През по-
следните няколко години се появиха съобщения
за оригинални разработки по приложение на
НТП за синтез на различни вещества в нанодис-
персно състояние, високоактивни и термоустой-
чиви катализатори, пигменти, вкл. на трудното-
пими съединения, като оксиди, карбиди, нитри-
ди, бориди и др. Голям дял имат работите по по-
лучаване на високотемпературнотопими съеди-
нения и твърдосплавни изделия.

В *органичната химична технология* [2,3,5,6,9,
14–16,19,20] НТП също намира широко приложе-
ние като среда и реагент за протичане на: пироли-
за на въгледороди във водородна или метанова
плазма (получаване на ацетилен, водород, сажди);
пиролиза на въгледороди в плазма, съдържаща
хлор (получаване на винилхлорид); окисляване на
въгледороди (получаване на формалдехид); по-
лучаване на серовъглерод, на цианови съединения;
полимеризиране на въгледороди и др.

В *металургията* [1–3,5,6, 9–15,17,19,20–22,24,
25] – получаване на метали от руди, минерали или
оксиди чрез редуциране или термично разлагане;

получаване на интерметални съединения и компо-
зиционни материали; синтезиране на финодиспер-
си (високодисперсни) и нанодисперсни (ултрадис-
персни) прахове със специфични свойства; сфе-
роидизиране на труднотопими вещества, нанасяне
на топло- и корозионноустойчиви покрития, зава-
ряване, рязане, разпращаване, стапяне и претопя-
ване; получаване на монокристали; модифицира-
не на повърхности на стомани и сплави: азотира-
не, циментация, алитиране, бориране, титаниране
и много други.

Като примери за неравновесни ПХП могат да се
посочат: в тлеещ разряд – получаване на хидразин,
окисляване на азот, дисоциация на въглероден ди-
оксид, разлагане на етилен, синтез на циановодород-
на киселина, образуване на озон, редуциране на си-
лициев и титанов четирихлорид с водород и др.; в
СВЧ-разряд – пиролиз на алифатни въгледороди,
образуване на въгледороди от въглероден оксид и
водород, синтез на съединения от типа SF_4O , полу-
чаване на хлор чрез окисляване на хлороводород,
окисляване на серен диоксид и др. [1,2,9,15,18].

2.2. Плазмохимично получаване на нанодисперсни прахове

В специализираната научна литература съще-
ствуват различни терминологии за охарактеризи-
ране на прахообразните вещества в зависимост
от средния диаметър на частичките им: ультра-
дисперсни, високодисперсни, финодисперсни,
субмикронни, микронни прахове и др., което за-
труднява определението на физикохимичните им
свойства. Като отчитаме най-вече особеностите
на физичните и химичните свойства на дисперс-
ните материали, ние смятаме за целесъобразна
следната класификация (в зависимост от средния
диаметър на частичките): нанодисперсни (ултра-
дисперсни, включително и кластери) – 1–50 nm,
високодисперсни (финодисперсни) – 50–500 nm,
прахове с микронни размери – 0.5–100 μ m и гру-
бодисперсни – над 0.1 mm [1–3].

Физичните и физикохимичните свойства на на-
нодисперсните прахове (НДП) съществено се отли-
чават както от масивните твърди тела, така и от теч-
ностите. Те представляват особен вид кондензира-
но състояние на материята. Известни са уникални
съчетания на механични, електрични, магнитни,
свърхпроводящи, топлинни, оптични, химични и
др. свойства на НДП. Те се използват при произ-
водството на пресовани изделия (прахова металур-
гия, металокерамика), за заздравяване на някои ме-

тали и сплави, за изработване на специална керамика, на детайли за електронната техника, а така също като абразиви, катализатори, пигменти и др.

Високите енергийни параметри на НТП, високите скорости на процесите изпарение и кондензация, възможностите за автоматизация, оптимизиране и моделиране на ПХ техника и процеси предопределят практическата целесъобразност от използването на НТП за получаване на НДП. Благодарение на особените свойства на плазмата (високата температура, концентрацията на енергията, наличието на голям брой заредени частички и др.) и на специфичните газодинамични и топлофизични условия в плазмохимичния реактор (ПХР), всички физични и химични процеси при плазменото обработване на всякакви изходни вещества (нагриване, изпарение, термично разлагане, химично взаимодействие, образуване на зародиши в кондензирана фаза и нарастване на частичките) протичат с много високи скорости и за много кратко време ($10^{-2} - 10^{-3}$ s). Поради това получаваните желани продукти се характеризират в повечето случаи с малки размери на частичките (1–100 nm), висока дефектност на кристалната решетка и следователно висока активност при участие както в химични, така и във физични процеси. При получаването на прахообразни материали в условията на НТП дисперсността и формата на частичките на праха, чистотата и физикохимичните им свойства се регулират както от параметрите на плазмената струя (мощност, температура, скорост на изтичане, парциално налягане на веществата), така и от ефективността на закаляването. Тъй като взаимодействието на веществата протича в плазменния обем без контактуване със стените на ПХР, продуктите на реакцията не са замърсени с материали от футеровката. Поради това струята на НТП и особено на високочестотната индукционна (ВЧИ) плазма дава възможност да се получават много чисти прахове (ултрадисперсни, високодисперсни, сфероидизирани, композиционни и др.) на базата на метали, сплави, оксиди, нитриди, карбиди, бориди, сложни съединения и др. В редица случаи единствено възможният метод за получаване на НДП е ПХ (труднотопими нитриди, оксиди, карбиди и др.).

В световната практика през последните 30 години се провеждат интензивни изследвания за получаване в условията на квазиравновесна или неравновесна НТП на НДП със специфични свойства, най-вече такива, които не могат да бъдат по-

лучени по традиционните конвенционални методи [1–20]. Редица проблеми в областта на ПХ получаване на НДП все още не са решени. Това се отнася както до изучаване на процесите, протичащи в ПХР, тяхното математично моделиране и разработването на пътища за управление и оптимизация на тези процеси, така и до избора на критерии за оценка на целесъобразността (икономическа, технико-технологическа и др.) за приложение именно на плазмохимичния метод (ПХМ) за синтезиране на едни или други вещества в НД състояние. Решаването на тези проблеми обаче може да бъде осъществено само при разностранно изучаване на свойствата на получаваните НДП. За тази цел е необходимо значително да се разширят както теоретичните, така и експерименталните изследвания, особено за формирането на частички със зададен химичен и гранулометричен състав и морфология, със зададен състав и структура на повърхността на нанодисперсните частички (НДЧ) и целенасочено изменение на тези характеристики в процеса на получаването. Не по-малко важни са също разработките в областта на създаване на необходимото технологично оборудване и технологичните схеми, които трябва да осигурят не само висок добив и качество на желания продукт, но и екологична чистота на процеса и максимално възможно понижаване на енергийните разходи.

Характерна особеност на НДЧ, получени в условията на НТП, е тяхната висока дисперсност, респ. голяма специфична повърхност. Условията за формиране на НДП от газова фаза позволяват да се получават частички с минимални размери, включително с размери на критичните зародиши по схемата:

1. Асоцииране на молекули от парите на веществото – основен процес, който е характерен за всякакво състояние на парите.

2. Причина за асоциацията е вандерваалсовото взаимодействие между молекулите на парите (газа). Поради ниските стойности на тези сили в сравнение с ковалентната химична връзка на простите молекули, които влизат в състава на сложния комплекс, те запазват структурата и свойствата си.

3. Образуването на сложни комплекси става при сблъскването на не по-малко от три молекули, в резултат на което част от удрящите се молекули се обединяват в относително устойчиви агрегати, а останалите отнасят топлината под формата на кинетична енергия на постъпателното движение.

4. Предполага се, че асоциативните комплекси се намират в термодинамично равновесие с

отделните молекули и притежават еднаква с тях енергия на постъпателното движение. Средната продължителност на съществуване на комплекса многократно превишава продължителността на простото сблъскване между молекулите. При температури под критичната температура на превръщане течност–парѝ, енергията на връзка е доста по-голяма от топлинната енергия, поради което ди- и тримерите са стабилни. С нарастване размера на комплексите енергията на връзката на всяка влизаща в тях молекула расте.

5. Реалните парѝ се разглеждат като смес от прости газове, състоящи се от единични молекули, от димери, тримери и т.н. Ако системата се намира в равновесие, то разпадането на комплексите на някои от газовете се компенсира с образуването на по-прости комплекси от други газове. Протичащите процеси са аналогични на обратими химични реакции.

2.3. Получаване на интерметални съединения и композиционни материали

Интерметалидите са химични съединения на металите помежду им. Те се характеризират с висока температура на топене и трудно се окисляват. При висока температура те се стапят без да се разлагат на съставлящите ги метали. Тяхното получаване е екзотермичен процес. Те се синтезират в плазмената струя в процеса на нанасяне на покрития, като се подават като добре хомогенизирана механична смес. Доколкото нагриването им е обемно (поради екзотермичността на реакцията), частичките на интерметалидите попадат върху повърхността течни и образуват плътно покритие.

Добри експлоатационни свойства могат да се получат при използването на няколко разнородни компонента, съединени в един материал, или както е прието да се наричат – композиционни материали [2]. Досегашният опит показва, че най-големи и широки възможности в областта на създаването на композиционни материали дава плазмохимичната технология в комбинация с горещо пресоване при високи налягания и при използване на обемни източници за нагриване, прокат, взривно пресоване, пропиване, спичане и т. н. Плазмената технология открива широки възможности за създаване на композиционни материали – от приготвянето на изходните суровини до окончателното приготвяне на готовото изделие.

2.4. Сфероидизиране на труднотопими метали и други материали

Процесът на плазменото сфероидизиране се основава на интензивното нагриване на обработвания материал и закръгляне на течните частички под влияние на повърхностното напрежение. Сферични прахове с различна едрина могат да бъдат получени както чрез преработване на жици, така и на прахообразни материали в електродъгова и ВЧИ плазма. Чрез разпрашаване на жици обикновено се получават прахове с микронни размери (до 500 nm), а получаването на сфероидизирани прахове с по-фин фракционен състав е целесъобразно да се провежда, като се изхожда от прахообразни материали [2].

2.5. Нанасяне на покрития и модифициране на повърхности

Електродъговата плазма е ефективно средство за нанасяне на покрития с микронна дебелина върху подложка. Това могат да бъдат метали, сплави, термо- и корозионноустойчива керамика, каталитично активни композиции, високотемпературни свръхпроводници, а така също и широка гама от полимерни материали. За части от секундата плазмената струя затапя повърхността на бетонни изделия, строителни материали, тухли и др., като по такъв начин запечатва порите по повърхността им и ги прави устойчиви на водната агресия [2].

Процесите на плазменото модифициране на повърхностите на металите и сплавите имат за цел да подобрят физикохимичните и механичните свойства на повърхностния слой чрез проникване на друг елемент на определена дълбочина в него: алуминий (алитиране), силиций (силициране), бор (бориране), въглерод (циментация – карбидообразуване), титан (титаниране), азот (азотиране) [2, 21–23].

2.6. Области на приложение на ПХС НДП

Нанодисперсните прахове на метали и неметали, нитриди, оксиди, карбиди, композиционни материали и др. намират широко приложение в различни сфери на техниката и народното стопанство. Тези прахове имат специфична повърхност от няколко до няколкостотин m^2/g (среден диаметър на частичките 5–100 nm), притежават висока активност и са способни да встъпват в преки реакции за синтезиране на различни материали. Особените свойства на ПХС НДП дават основание да се набележат и основните области на приложението им [1–3,25]:

1. В областта на основния химичен и нефтохимичен синтез, като реагенти и катализатори при синтезирането на неорганични и металорганични съединения, където трябва да се очаква: а) въздействие върху термодинамиката и кинетиката на химичните реакции; б) опростяване на технологията на синтеза и осъществяване на невъзможни по-рано преки синтези; в) получаване на високоактивни адсорбенти и катализатори и на финодисперсни филтриращи материали; г) получаване на активни пълнители.

2. В праховата металургия (металокерамиката) за подобряване на качествата на изделията, които се получават на основата на грубодисперсни метални прахове, които трудно се спичат; за интензифициране на процесите на спичане и съединяване на разнородни материали; за получаване на материали с особени свойства, например за постоянни магнити с голяма коерцитивна сила; за модифициране и дисперсионно заздравяване на металите и сплавите; за получаване на висококачествени покрития.

3. В радиоелектрониката за получаване на изкуствени диелектрици с висока диелектрична проницаемост, за получаване на ферити от НД метали, за синтезиране на материали с особени полупроводникови свойства; за получаване на високотемпературни свръхпроводници на различна основа и т.н.

Наред с другите си достойнства НДП имат минимален брой обемни дефекти, което дава възможност да се получават материали с плътност, близка до теоретичната. Използването на НДП дава възможност да се получават компактни материали при доста по-ниски температури на спичане (100–300 К), отколкото при използване на прахове със стандартна гранулометрия. Пресоването на НДП позволява да се получават „псевдосплави“, които не отговарят на диаграмата на състоянието, но представляват голям практически интерес.

Рафиниращият ефект на плазменото обработване на праховете, свързано със сфероидизирането им, позволява успешно да се решават задачи по създаването на нови порести материали с различно предназначение (филтри, катода, електроди) за работа при доста високи температури. Получаваните в условията на НТП труднотопими прахове със сферична форма на частичките позволява да се изработват нови видове изделия с голяма плътност на порите, които показват при изпитанията високи работни характеристики.

Областите на приложение на НДП, получени плазмохимично, непрекъснато се разширяват – получаване на ферити с различно предназначение, катода за електровакуумни прибори, дисперсионни заздравители на сплави, пълнители на пластмаси, каучук, пигменти, сорбенти, катализатори и др.

2.7. Предимства и недостатъци на плазмохимичните процеси

Независимо от това, доколко понятието „плазмохимия“ характеризира качествените различия на сравнително новата област от химията от съществуващите, НТП е завоювала сравнително стабилно място в технологията на неорганичните и органичните материали и металургията, да не говорим за технологията на високотемпературното обработване на материалите и получаването на защитни и антикорозионни покрития [21–22,24].

ПХП имат следните предимства:

1. Те протичат в условията на големи специфични енталпии и високи температури с високи скорости (време на контактуване $\approx 10^{-3} \div 10^{-5}$ s). С това е свързана високата степен на миниатюризация на ПХ техника (например ПХР за пиролиз на метан с производителност 25 000 t годишно има дължина 65 cm и диаметър 15 cm).

2. Повечето ПХП, представляващи интерес за практиката, протичат едностадийно.

3. ПХП са практически нечувствителни към примесите в изходните суровини (например при ПХ пиролиз на природен газ се допускат примеси към метана 20–25%, при получаване на чисти метали от минерали съставът на минералите не е от съществено значение и т.н.).

4. При ПХП се създава възможност за използване на труднопреработваема, но достатъчно широкодостъпна суровина (въздух – за получаване на азотен оксид, а от него – азотна киселина; природен газ – за получаване на ацетилен; труднотопими металсъдържащи минерали – за получаване на метали, соли и оксиди и т. н.). Отпадъците от редица химични и металургични производства могат да бъдат използвани като изходна суровина за някои ПХП.

5. ПХП добре се моделират, оптимизират и управляват.

6. За управляването на НТП могат да се прилагат газо- и електродинамични методи, при което се намаляват изискванията за топлоустойчивост на конструкционните материали на ПХ агрегат.

7. ПХП имат големи перспективи при получаването на чисти и свръхчисти вещества, тъй като в

безелектродна ВЧИ- и СВЧ-плазма чистотата на продуктите се определя само от чистотата на изходната суровина и дори може да бъде повишена през време на процеса.

8. Важно предимство на ПХП е еднотипността на тяхното технологично организиране. Принципната схема на един ПХ агрегат за какъвто и да е ПХП е: генератор НТП (плазмотрон), смесител, ПХР, закаляващо устройство и устройство за разделяне и събиране на крайните продукти.

Ако обаче броят на изучените реакции се съпостави с процесите, реализирани в промишлеността, не може да не се забележи съществената диспропорция между тези две групи. Плазмената техника недостатъчно бързо се внедрява в химичната технология независимо от големите ѝ потенциални възможности и предимства пред съществуващата химична технология, които бяха изброени. От предимствата още веднъж ще изтъкнем замаяната на „процеса във вана“ с „процес в поток“, термичното обработване без големи капитални разходи, равномерността на обработването, бързото нагриване до високи температури и бързото закаляване на продуктите на реакцията, възможността да се извършват високотемпературни процеси в реактор със студени стени, прилагането на газодинамично и електромагнитно смесване на реагиращите вещества, намаляването на габаритите и корозията на ПХР и т.н.

Причините за недостатъчно високите темпове на реализиране на плазмохимичните процеси в промишлеността са следните [1,9]:

1. Възможността за прилагане на алтернативни на плазмохимичните традиционни методи за получаване на химична продукция. Много често предлаганият за реализиране ПХП се основава на същите химични реакции, както и съществуващият метод, но се отличава от него само по начина на нагриване (зона на електричен разряд или плазмен топлоносител). При това броят на технологичните операции при получаване на нужното вещество често не се съкращава, не се намалява понякога и разходът на електроенергия за единица продукт, а миниатюризацията на ПХР се съпровожда с появата на обемисти, понякога не много сигурни електрически съоръжения, сложна система за пречистване на газовете от аерозоли, която лошо се съгласува със спецификата на плазмоструйния процес. В крайна сметка много често се създава положение, при което ПХ вариант на процеса се намира на едно и също икономическо ниво с традиционния вариант,

когато понастоящем се води борба за всеки киловатчас електроенергия и всеки процент по-висок добив. Необходимо е да се разработват такива ПХП, при които се получават вещества с качествено нови, полезни за народното стопанство свойства, вещества, които по традиционните методи не са получавани и не могат да се получат, като например НДП на метали, оксиди, нитриди, карбиди, бориди, катализатори, пигменти, композиционни материали и др. Необходимо е да се разработват такива ПХП, които не се припокриват с вече съществуващите технологични схеми за получаване на различни вещества, а да изменят технологичните принципи и да доведат до рязко намаляване на броя на технологичните операции, да доближават енергийните разходи на процеса до теоретичните стойности, да се миниатюризира не само реакторът, но и източникът на електрическо захранване при пълна автоматизация и компютеризация на процеса.

2. Недостатъчно високо развитата техника за генериране на НТП, макар да има частични успехи в разработването и създаването на електрически източници за захранване на плазмотрони (електродъгови и ВЧИ).

3. Незадоволителните технически решения на процесите за смесване на веществата с плазмата, дозирането на кондензираната фаза, закаляването на продуктите на реакцията, пречистването на газовете от прах, утилизацията на топлината.

4. Недостатъчните данни за топлофизичните, електрофизичните и термодинамичните параметри на веществата в областта на плазмените температури, липсата или несигурността на кинетичните константи на елементарните реакции. Тези обстоятелства влияят върху резултатите от проектирането и изчисляването на ПХ апаратура и понякога стават причина процесът да се реализира в условия, далечни от оптималните.

5. Липсата на сигурни методи за диагностика на химически реагиращата високотемпературна среда, особено в случаите, когато в резултат на реакция се отделя кондензирана фаза.

6. Незадоволителната връзка на изследователите в областта на химията и физиката на плазмата с технолозите и специалистите, работещи върху електротермичните съоръжения, липсата на координация при провеждането на фундаментални и приложни изследвания.

Като се имат предвид предимствата и недостатъците на ПХ методи, определено може да се

твърди, че за условията на нашата страна (сравнително скъпа електрическа енергия, липса на достатъчен опит в ПХ техника) определен интерес представлява реализирането на тези ПХП, които са свързани с разработването на малотонажни производства за получаване на вещества и изделия с особени специфични свойства. Като се отчитат икономическите показатели като основни при организирането на ПХ производства и като се имат предвид обнадеждаващите резултати в лабораторен и пилотен мащаб за получаването на някои чисти продукти, НДП (катализатори, оксиди, карбиди, пигменти и др.) у нас съществуват реални предпоставки и опит за създаването на ПХ производства.

3. ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ НАНОТЕХНОЛОГИИ

Съвременните технологии в областта на микроелектрониката, хетерогенната катализа и атомната енергетика поставят много високи изисквания към състоянието на повърхността на инженерните материали и нанасяните върху тях функционални покрития и в частност, геометричната, енергийната и химичната нееднородност на използваните във високите технологии повърхности да се сведат до минимум или да се контролират по предварително зададен порядък на молекулно и атомно ниво.

Електрохимичната наноструктурна обработка или наноелектрохимичното модифициране на повърхности има за цел да осъществи такъв тип технология по електрохимичен път [26–28]. Предимствата на електрохимичния метод за модифициране и контрол на повърхности са в големите възможности за получаване на проводящи, изолиращи или полупроводникови зони на атомно и молекулно ниво чрез използване на микро- и/или наноелектроли и на модерни решения за нови електролитни среди.

Електролитното повърхностно обработване на корозионноустойчиви метални материали като неръждаеми стомани и високолегирани никелови сплави се практикува широко в промишлеността с цел подобряване състоянието на повърхностите им. Използват се предимно електролити на основата на фосфорна киселина за електрополиране на подобни материали, но засега не са установени общи закономерности за оптималните условия за провеждане на процеса. Според съвременните схващания, процесите на анодно разтваряне на металната повърхност се провеждат при условията на частично пасивиране и транспортни ограничения [29]. Това предизвиква преимуществено разтваряне на метала от микроизпъкналостите на повърхността и от тук до нейното

изравняване. В литературата съществува оскъдна информация за анодното поведение на железните сплави в концентрирани кисели разтвори за електролитно повърхностно обработване [30–35]. Установено е, че при анодно поляризиране неръждаемите стомани показват типично поведение за преминаване от активно към пасивно и след това към транспасивно състояние в концентрирана фосфорна и сярна киселина и в техните смеси [30].

Съвременното състояние на електрохимичната наноструктурна обработка или наноелектрохимичното модифициране на повърхности с оглед получаване и изследване на наноматериали позволява да се определят приоритетните области на научните и научноприложните изследвания, както и материалите, които представляват интерес за практиката:

1. Важно стратегическо направление за бъдещи изследвания трябва да бъде наномодифицирането на метални, полупроводникови и изолиращи повърхности с оглед създаване на наноструктури с регулируеми, предварително зададени свойства. Понастоящем най-съществен напредък в наномодифицирането на повърхности е постигнат чрез използването на методите на микроскопията на сканиращата проба – сканираща тунелна микроскопия (STM) [36] и микроскопия на силите на междуатомното взаимодействие (AFM) [37]. Те включват локално ецване (разтваряне) и следващо отлагане върху повърхността чрез STM проба [38]. При наноматериалите отлагането върху повърхността чрез STM проба може да се използва като метод за тяхното получаване. Те стават все по-разпространен метод за локално повърхностно модифициране и структуриране на микро- и наноповърхности.

Основно внимание трябва да бъде обърнато на електричното и електрохимичното модифициране на повърхности на микро- и наноструктурно ниво. Могат да се идентифицират две направления – модифициране на метални и на оксидни повърхности. Върху метални повърхности (никел, желязо и техни сплави) модифицирането може да има за цел създаване на полупроводникови маски от електроотложени и селективно окислени атоми на реактивни елементи, оксиди на метала на подложката или благородни метали. Една паралелна възможност е изследването на локалното анодно окисление на полупроводници като Si, Ge, GaAs, InSb, CdTe.

2. Модифицирането на оксидните повърхности трябва да включва високолокализирано отлагане на отделни атоми и кластери от благородни метали върху оксиди от типа TiO_2 , WO_3 и Nb_2O_5 за създаване на

мостови структури с оглед използване в полупроводниковата и свръхпроводниковата технология. Обратно, модифицирането на проводящи оксиди (Fe_3O_4 , NiFe_2O_4) с атоми на самопасивиращи се метали (Cr, Mo) би довело до формиране на полупроводникови и изолиращи наноструктури върху оксиди с висока проводимост и до повишаване на корозионно-окислителната устойчивост на тези материали.

Приложени са два кинетични модела [37,39], които представляват граничните случаи на приближенията с отчитане наличието на солеви филми [40] или на молекулни акцептори [41]. За съжаление нито един от тези модели не предлага действителната схема на реакциите на транспасивното разтваряне. Тук трябва да споменем изследванията на Цв. Цветков и сътр. през последните няколко години за разкриване на механизма на транспасивното разтваряне на железохромни сплави (12–14 и 18 мас% Cr) в концентрирана фосфорна киселина [42,43] и в смеси на фосфорна киселина с органични добавки, напр. оцетна киселина [44]. Аналогични изследвания са проведени и за установяване на механизма на транспасивното разтваряне на никелхромови сплави [45–49]. Същите автори [27] за пръв път използват електролит на база йонна стопилка $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ при 270°C , с който са получили добри резултати за минимизиране на повърхността на феритни стомани. Тези автори [28,50–53] са предложили кинетични модели, които адекватно описват процесите на транспасивно разтваряне в разтвори на киселини, квазиневодни електролити и йонни стопилки.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазмохимичните и електрохимичните нанотехнологии представляват ново направление в химичната наука и практика.

Благодарение на високите енергийни параметри на термичната плазма се получават наноразмерни прахове на различни вещества (метали, сплави, нитриди, оксиди, високотемпературни свръхпроводници, карбиди, карбонитриди, пигменти, катализатори, сорбенти и др.), нанасят се труднотопими термо- и корозионноустойчиви покрития, разпрашават се различни материали, сфероидизират се прахове и др.

Високочестотноиндукционната плазма е ефективно средство за модифициране на повърхности чрез азотиране, силициране, бориране, титаниране, алитиране и др.

Електрохимичната наноструктурна обработка или наноелектрохимичното модифициране на повърхности е ново направление за наномодифицирането на метални, полупроводникови и изолиращи повърхности с оглед създаване на наноструктури с регулируеми, предварително зададени свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Високов, „Приложна плазмохимия, ч. I. Приложение на нискотемпературната плазма в неорганичната химична технология“, ДИ „Техника“, София, 1984, с. 295.
2. Г. П. Високов, „Приложна плазмохимия, ч. II. Приложение на нискотемпературната плазма в органичната химична технология и металургията“, ДИ „Техника“, София, 1987, с. 320.
3. Г. П. Високов, П. С. Пиргов, „Ултрадисперсни прахове – плазмохимично получаване и свойства“, Полипринт, София, 1998, с. 394.
4. Н. Копринаров, М. Константинова, Светът на физиката, 1 (2003).
5. M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos (Eds.), *Nanotechnology Research Directions: IWGN Report*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London, 2000, p. 350.
6. G. P. Vissokov, *Bulg. Chem. Ind.*, 74 (2003) 1.
7. G. Vissokov, Tsv. Tzvetkoff, *Eurasian Chem. Tech. J.*, 5 (2003) 201.
8. А. Л. Моссэ, В. В. Печковский, „Применение низкотемпературной плазмы в технологии неорганических веществ“, Наука и техника, Минск, 1973, с. 216.
9. Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель, „Теоретическая и прикладная плазмохимия“, Наука, Москва, 1975, с. 304.
10. Ю. В. Цветков, С. А. Панфилов, „Низкотемпературная плазма в процессах восстановления“, Наука, Москва, 1980, с. 360.
11. А. Л. Моссэ, И. С. Буров, „Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах“, Наука и техника, Минск, 1980, с. 208.
12. В. Дембовский, „Плазменная металлургия“, Металлургия, Москва, 1981, с. 280.
13. Ю. Н. Туманов, „Электротермические реакции в современной химической технологии и металлургии“, Энергоиздат, Москва, 1981, с. 231.
14. Н. Drost, 'Plasmachemie', *Academie Verlag*, Berlin, 1978, p. 420.
15. С. А. Крапавина, „Плазмохимические технологические процессы“, Химия, Ленинградское отделение, Ленинград, 1981, с. 247.
16. В. Д. Пархоменко, П. И. Сорока, Ю. И. Краснокутский, М. Н. Пивоваров, „Плазма в химической технологии“, Техника, Киев, 1986, с. 144.
17. Ю. И. Краснокутский, В. Г. Верещак, „Получение тугоплавких соединений в плазме“, Вища школа, Киев, 1987, с. 199.
18. В. М. Батенин, И. И. Климовский, Г. В. Лысов, В. Н. Троицкий, „СВЧ-генераторы плазмы: физика, техника, применение“, Энергоатомиздат, Москва, 1988, с. 224.

19. В. Д. Пархоменко, П. Н. Цыбулев, Ю. И. Краснокутский, „Технология плазмохимических производств“, Вища школа, Киев, 1991, с. 255.
20. Ed. L. S. Polak, 'Plasmachemistry', Kluwer Acad. Publ., Zurich, 1998.
21. В. Тошков, „Азотиране в нискотемпературна плазма“, КИНГ, София, 2004, с. 244.
22. Д. Бучков, В. Тошков, „Йонно азотиране“, Техника, София, 1985, с. 199.
23. А. Н. Краснов, В. М. Слепцов, Порошковая металлургия, 1 (1965) 79.
24. В. В. Кудинов, „Плазменные покрытия“, Наука, Москва, 1977, с. 184.
25. Г. П. Високов, Дисертация за „Доктор на науките“, Институт по електроника, БАН, София, 1994.
26. Tz. Tzvetkoff, J. Univ. Chem. Technol. Metallurg., 39 (2004) 120.
27. I. Betova, M. Bojinov, I. Kanazirski, T. Tzvetkoff, Electrochem. Commun., 6 (2004) 1206.
28. T. Tzvetkoff, I. Kanazirski, M. Bojinov, in '2 Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry', 7–10 March 2004, Xiamen, China, 2004 (Sci. Commun. Z. Tian), p. 31.
29. D. Landolt, Electrochim. Acta, 32 (1987) 1.
30. M. Datta, D. Verduyck, J. Electrochem. Soc., 137 (1993) 4017.
31. S. Magaino, M. Matlosz, D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1365.
32. M. Matlosz, S. Magaino, D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 410.
33. V. B. Singh, N. Upadhyay, Corros. Sci., 40 (1998) 705.
34. V. B. Singh, A. Gupta, Corrosion, 57 (2002) 43.
35. E.-S. Lee, Int. J. Adv. Manuf. Technol., 16 (2000) 591.
36. G. Binnig, H. Rohrer, Helv. Phys. Acta, 55 (1982) 726.
37. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 930.
38. N. J. Tao, C. Z. Li, H. X. He, J. Electroanal. Chem., 492 (2000) 81.
39. J. W. Shultze, M. M. Lohrengel, Electrochimica Acta, 45 (2000) 2499.
40. L. D. Grimm, D. Landolt, Corros. Sci., 36 (1994) 1847.
41. M. Matlosz, Electrochim. Acta, 40 (1995) 393.
42. I. Betova, M. Bojinov, T. Tzvetkoff, Appl. Surface Sci., 229 (2003) 273.
43. T. Tzvetkoff, I. Kanazirski, J. Univ. Chem. Technol. Metallurg., 38 (2003) 873.
44. I. Betova, M. Bojinov, T. Tzvetkoff, J. Solid State Electrochem., 38 (2004) 2116.
45. M. Bojinov, T. Tzvetkoff, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 5101.
46. I. Betova, M. Bojinov, T. Tzvetkoff, Electrochim. Acta, 49 (2004) 2295.
47. T. Tzvetkoff, Bulg. Chem. Comm., 36 (2004) 153.
48. T. Tzvetkoff, I. Kanazirski, I. Betova, M. Bojinov, in 'EURO-CORR 2004', Proceedings of the European Corrosion Congress, 2004, Nice, France (CD-ROM publication).
49. M. Bojinov, T. Tzvetkoff, in '2003 Meeting of the Electrochemical Society', 27 April – 2 May, 2003, Paris, France (Sci. Commun. B. Conway), p. 82.
50. T. Tzvetkoff, in 'International Scientific Jubilee Conference', 4–5 June 2003, Sofia, Bulgaria, Eds. R. Raichev, R. Dimitrov, V. Kumanova, University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, 2003, p. 330.
51. I. Betova, M. Bojinov, T. Tzvetkoff, in 'Proceeding 6 International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy', 16–21 May 2004, Cocoa Beach, Florida, USA (Sci. Commun. M. Orazem), 2004, p. 74.
52. T. Tzvetkoff, I. Kanazirski, A. Girginov, I. Betova, M. Bojinov, in '55 Meeting of the International Society of Electrochemistry', 19–24 September 2004, Thessaloniki, Greece, Extended Abstracts (Sci. Commun. E. Theodorou), 2004, p. 692.
53. T. Tzvetkoff, J. Univ. Chem. Technol. Metallurg., 44 (2004) 8.

Постъпила на 17.06.2004 г.

Рецензирана на 30.11.2004 г.

PLASMA AND ELECTROCHEMICAL NANOTECHNOLOGIES

G. VISSOKOV

*St. I. Rilski University of Mining and Geology,
1100 Sofia, Bulgaria
University of Chemical Technology and Metallurgy,
8 K. Okhridski Blvd., 1756 Sofia, Bulgaria
E-mail: vissokov@abv.bg*

ABSTRACT

This review presents own and literature considerations and investigations about plasma nanotechnologies in the field of plasmachemical synthesis of nanostructured materials (nanopowders): metals, metal oxides, nitrides, carbides, carbonitrides, pigments, catalysts, sorbents, etc. The application of plasmachemical nanostructured materials (powders, coatings, modified surfaces) and the advantages and disadvantages of the plasmachemical processes are discussed.

The present survey of nanoelectrochemical treatment and modification of surfaces aimed at producing and investigating nanomaterials allows the determination of priority fields in fundamental and applied research as well as the production of materials of practical importance.

Keywords: plasma- and electrochemical nanotechnology, nanoscience, researches, applications.