



# ستز نانو پودرهای سرامیکی به روش هیدروترمال

الهام خطیبی، پریسا اکبر شاهی، پرستو خوش اخلاق، حسین سربولکی

گروه سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

hsarpoolaky@iust.ac.ir

## ۱- مقدمه

تکنیک هیدروترمال در سالهای اخیر منجر به پیشرفت‌های شگرفی در زمینه ستز پودر شده است ولی در مورد تعریف دقیق آن اتفاق نظری وجود ندارد.

بطور کلی معنی لغوی هیدروترمال به آب گرم و اثر گرمائی آن در تولید چشمehا و مواد معدنی و توزیع آنها اطلاق می‌شود [۱]. واژه هیدروترمال معمولاً به هر واکنش هتروژن در کنار حلال‌های آبی یا مینرالیزهای تحت شرایط دما و فشار بالا برای حل کردن و تبلور مجدد موادی که تحت شرایط معمولی غیر قابل حل هستند اطلاق می‌شود.

در سال ۱۹۱۳ دو محقق دیگر، Morey & Niggli، ستز هیدروترمال را به صورت زیر تعریف کردند: در ستز هیدروترمال اجزا در دماهایی غالباً بالاتر یا نزدیک به دمای بحرانی آب ( $370^{\circ}\text{C}$ ) در ظروف درسته (closed bombs) و همچنین در فشارهای بالا که منجر به افزایش قابل توجه حلالیت می‌شود در معرض واکنش با آب قرار می‌گیرند [۲].

بر طبق نظر Laudise (۱۹۷۰) رشد هیدروترمال به معنای رشد از محلول آبی در حالت محدود یا نیمه محدود می‌باشد [۳]. در حالیکه سه سال بعد Lobachev آن را به عنوان گروهی از روش‌ها که در آنها کریستالیزاسیون از محلول‌های آبی فوق گرمایش در فشارهای بالا انجام می‌شود، تعریف می‌کند [۴]. در سال ۱۹۸۵ نیز ستز هیدروترمال را به عنوان واکنش‌های هتروژن در محیط آبی در دماهای بالاتر از  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار  $1\text{ atm}$  تعریف کرد [۵].

Roy (۱۹۹۴) بیان می‌کند در ستزهای هیدروترمال آب به عنوان کاتالیست و گاه به عنوان جزیی از فازهای جامد در دمای بالا (بیشتر از  $100^{\circ}\text{C}$ ) و فشار بیشتر از چند اتمسفر عمل می‌کند [۶].

Yoshmura (۱۹۹۴) تعریف زیر را برای هیدروترمال ارائه داد: واکنش‌هایی که تحت شرایط دما و فشار بالا ( $>1\text{ atm}$  و  $>100^{\circ}\text{C}$ ) در محلول‌های آبی در یک سیستم بسته اتفاق میافتد [۷].

اغلب نویسندها، ستز هیدروترمال را مثلاً برای دمای بالای  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار بالای  $1\text{ atm}$  تعریف می‌کنند اما در سالهای اخیر در اغلب نسخه‌ها شرایط هیدروترمال بصورت زیر تعریف شده است:

"هر واکنش شیمیایی هتروژن که با حضور حلال (آبی یا غیرآبی) در بالای دمای محیط و در

فشار بالای یک اتمسفر در سیستم بسته انجام شود فرایند هیدروترمال نامیده می‌شود [۸]." علاوه بر این، با توجه به کاربرد فراوان واژه هیدروترمال و به علت عدم اتفاق نظر در تعاریف، ناهمانگی بسیاری مشاهده می‌شود. مثلاً شیمیدانها از اصطلاح وسیع تر سولووترمال "solvothermal" که به معنی هر واکنش شیمیایی در حضور یک محلول در شرایط فوق بحرانی یا نزدیک به فوق بحرانی است، استفاده می‌کنند. این واژه اخیراً معرفی شده است و در واقع آخرین کار در این زمینه توسط زمین‌شناسانی که از  $\text{CO}_2$  استفاده می‌کردند صورت پذیرفته است [۹، ۱۰].

از واژه‌های دیگری نیز مانند glycothermal، ammonothermal، alcothermal و مشابه آنها، بسته به نوع

حلال مصرفی در چین و اکنش‌های شیمیایی، استفاده شده است. اگرچه هدف استفاده از حلال‌های متفاوت در واکنش‌های شیمیایی، کاهش دما و فشار می‌باشد اما در این زمینه Yoshimura عنوان جدید "فرآیند محلول یکنواخت" (soft solution processing) را برای فرآیندهایی که در دما و فشار نزدیک یا بالای شرایط محیط بودند را معرفی کرد [۱۱].

با وجود اینکه این واژه معنای گسترهای دارد، فقط بخشی از تحقیقات هیدروترمال را می‌پوشاند و عمدهاً به فرآیندهای انحلال در شرایط محیطی و یا نزدیک به آن مربوط می‌شود. شکل (۱) تصویر بلورهای کوارتز سنتز شده به روش هیدروترمال را نشان می‌دهد.



شکل ۱ - بلورهای هیدروکوارتز سنتز شده به روش هیدروترمال

## ۲- تاریخچه روش هیدروترمال

مطابق نظرات پروفسور Tsuboi Seittaro واژه هیدروترمال در اویل سال ۱۸۴۹ وسط زمین شناسی انگلیسی (Sir.Rodcrick.Murchison 1792-1871) در رابطه با تاثیر آب و دمای بالا در ایجاد تغییرات در پوسته زمین مورد استفاده قرار گرفته است [۱۲]. در فرنگ زمین شناسی و در رابطه با پروسه‌ای که در هر مرحله نزدیک به مرحله انجامداد مagma (گدازه، آمیزه خمیرمانند) باشد این واژه بسیار دیده می‌شود. بخصوص هنگامیکه یک مagma سرد شده به مرحله‌ای می‌رسد که مایع باقیمانده شامل یک نسبت بزرگ از ترکیبات فرار و بخارشدنی (volatile) و عمدهاً آب است و سرد کردن بیشتر سبب ایجاد مینرال‌های خاص یا ذخایر معدنی می‌شود.

بیشتر توجه Tsubio به عنوان یک پترولوجیست در تشریح طبیعت و چگونگی واکنش‌های مختلف درگیر با پروسه‌های هیدروترمال بود. قابل توجه است که در دهه‌های بعد آزمایشات وسیعی در دما و فشارهای بالا که آب در آنها نقش مهم و اصلی را ایفا می‌کند در آزمایشگاه‌ها قابل اجرا گردید که این امر مدیون توسعه ابزارها و روش‌های جدید می‌باشد. بغير از مباحث زمین شناسی، محققان سنتز مواد مهندسی نیز در بسیاری موارد با عکس العمل‌های هیدروترمال مواجه هستند و مطالعات زیادی در خصوص این سنتز مواد با این روش به طور وسیع و مؤثر تحقیق می‌کنند.

در علوم مهندسی مواد به طور معمول واژه سنتز هیدروترمال به "واکنش‌های هتروژن در محیط‌های نیمه آبی بالای دمای  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار یک اتمسفر اطلاق می‌شود.

تا قبل از سال ۱۹۰۰ میلادی، روش هیدروترمال جهت سنتز مینرالهای کوارتز، فلدسپار، ولاستونیت و





بسیاری از میزالهای دیگر به کار برده می شد [۱۳]. متأسفانه اطلاعات مربوط به چنین تحقیقاتی کاملاً شناخته شده نبوده و اغلب در بدست آوردن شرایط رشد حدس و گمان به کار برده شده است. شاید بتوان گفت اولین تجربه موفق در زمینه رشد کریستال توسط روش هیدروترمال در حدود ۸۰ سال پیش با استفاده از یک هسته کریستالی صفحه ای شکل در یک محلول آبی بوده است. به طوری که در آن زمان کریستالهای درشت کوارتز آلفا را از این روش بدست آورده اند [۱۴، ۱۵].

در ژاپن برای اولین بار در سال ۱۹۲۶ توسط Dr.Katsurai تحقیقی تحت عنوان رفتار سودا در سنگ معدن آلومینیوم با استخراج هیدروترمال صورت گرفت. در طی جنگ جهانی دوم به دلیل عدم دسترسی برخی از کشورها به کریستالهای کوارتز طبیعی، روش هیدروترمال در تولید مصنوعی این ماده مورد توجه قرار گرفت. پس از خاتمه جنگ کشورهای آمریکا و انگلستان مباردت به صنعتی کردن تولید کریستال کوارتز به روش هیدروترمال نمودند همراه با پیشرفت‌های تکنولوژیک، تحقیقات تئوریک و ارائه مدل‌های فیزیکی در مورد مکانیزم رشد، سرعت رشد، حالات و خواص اکوستیکی کریستالهای رشد یافته نیز سیر تکمیلی خود را طی نموده است [۱۶].

بعد از ۱۹۵۰ محققان دیگری، Prof. Rustum Roy و Prof. O. F.Tuttle و Prof. E. F.Osborn، از دانشگاه پنسیلوانیا از فرایند هیدروترمال برای سنتز مواد و همچنین جهت مطالعات فازی استفاده نمودند. آماده سازی هموزن مواد اولیه در مطالعات تعادل فازی بسیار مهم است و به همین دلیل از شرایط هیدروترمال برای آماده سازی استفاده می شود.

تحقیق در موردنوعی بمب بنام morey که پس از جنگ جهانی دوم مورد استفاده شد توسط پروفسور کیورا، Prof.Raisaku Kiyoura در سال ۱۹۵۲ از طریق دگرگونی و سنتز هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. در اواسط دهه ۷۰ نیز گزارش های گوناگونی مربوط به واکنش های هیدروترمال تهیه شد. نظر به اینکه این واکنش ها می توانند برای پروسه های سرامیکی مثلاً برای آماده سازی پودر، زینترینگ و دیگر موارد بکار روند، بسیار مورد توجه قرار گرفتند. پودری که از این روش بدست می آید متراکم نیست بسیار ریز دانه است و توزیع اندازه ذرات آن بسیار محدود است و شامل تک کریستالها می باشد.

سپس اولین سیمپوزیم بین المللی در خصوص واکنش های هیدروترمال در مارس ۱۹۸۲ با هدف برقراری روابط بین محققان علمی در زمینه های مختلف را که با موضوع هیدروترمال سروکار دارند آغاز به کار کرد. بالاخره در ۲۵ سپتامبر همان سال گروه تحقیقاتی در زمینه واکنش های هیدروترمال شروع به کار کرد [۱۷].

### ۳- چگونگی فرآیند هیدروترمال

اخیراً در تکنولوژی های پیشرفته صنعت سرامیک تهیه پودرهای دانه‌ریز بویژه سنتز نانو پودرهای از اهمیت زیادی برخوردار شده است. روش های پودر های ریز را می توان به دو پروسه زیر تقسیم نمود:

۱. پروسه خردایش (کاهش سایز-breakdown)
۲. پروسه افزایش تدریجی سایز(build up)

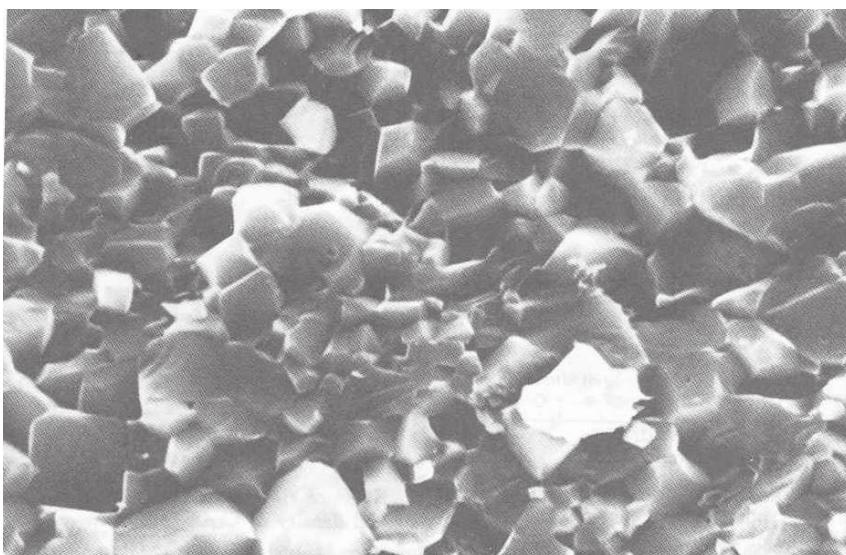
در روش اول ذرات درشت به صورت فیزیکی و مکانیکی از طریق خرد کردن، آسیاب کردن و سایش به ذرات ریز تبدیل می شوند.

روش دوم اخیراً برای ایجاد پودر های بسیار ریز پیشرفت کرده است. در این روش ذرات ریز به صورت شیمیایی از ذرات کوچکتر مثلاً توسط فرایندهای رسوب، سل ژل و آماده سازی هیدروترمال ساخته می شوند. بطور کلی پودرهای ایده آل دارای خواص زیر می باشد:

۱. ذرات پودر باید ریزتر از ۱ میکرومتر باشند.
۲. محدوده توزیع ذرات باریک باشد.

۳. آگلomerه های ماکروسکوپی کم و یا اصلأوجود نداشته باشد.
۴. یکنواختی یا هموژنیتی
۵. ترکیب و خلوص کنترل شده
۶. خواص مکانیکی کنترل شده
۷. ریز ساختار کنترل شده

بمنظور دست یابی به پودری با چنین مشخصات، یکی از بهترین روش‌های پیشنهادی روش سنتز هیدروترمال می‌باشد. در این روش مواد اولیه باید ترکیبات شناخته شده ای باشند که تا حد امکان خالص، ریز و هموژن شده اند[۱۸]. شکل ۲ ریز ساختار پودر ریزدانه اکسید کروم سنتز شده به روش هیدروترمال تحت فشار ۱۰۰ و دمای ۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۲- ریز ساختار پودر اکسید کروم تهیه شده به روش هیدروترمال تحت فشار ۱۰۰ مگاپاسکال و دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت

همانطور که گفته شد رشد کریستالی هیدروترمال پروسه ایست که در آن یک محلول آبی در دما و فشار بالا قرار داده می‌شود تا با انحلال یک ماده در یک بخش از سیستم و انتقال آن به بخش دیگر سیستم و ذخیره بر روی یک دانه یا بر روی کریستال‌های کوچک که به مخزن حامل epitaxy (رون Shanی، رشد یک ماده بلورین روی یک بلور فرعی که در آن بلور فرعی ساختار بلور محصول را تعیین می‌کند) چسبیده اند صورت گیرد.

این مرحله معمولاً در یک اتوکلاو عمودی آب بندی شده (sealed) با یک اختلاف دمای T که در دو سر بالا و پایین آن وجود دارد و در فشار معینی انجام می‌شود.

معمولًاً تغذیه یا nutrient در پایین ترین و گرمترین نقطه از اتوکلاو جای می‌گیرد و دانه‌ها در قسمت بالا و خنک تر انباسته می‌شوند. دانه‌ها صفحات تک کریستالی هستند که به طور صحیح بر روی یک قاب سیمی مناسب جهت گیری کرده و انباسته شده اند.

در شرایط هیدروترمال، واکنش‌دهنده‌ها بی که به سختی حل می‌شوند، با واکنش مینرال‌ایزرها یا حلال‌ها، به عنوان کمپلکس وارد محلول می‌شوند. از این‌رو می‌توان انتظار شرایط واکنش‌های انتقالی شیمیایی را داشت. به همین دلیل، برخی از کسانی که روی این مسأله کار می‌کنند، واکنش هیدروترمال را نوع خاصی از واکنش‌های انتقالی می‌دانند. به خاطر خواص ویژه فیزیکی، خصوصاً توان بالای انحلال، قابلیت فشردگی بالا و انتقال جرم حلالها می‌توان انتظار وقوع هر یک از کاربردهای زیر را داشت:



- سنتز فازهای جدید یا پایداری کمپلکس‌های جدید
  - رشد کربستال چندین ترکیب غیر ارگانیک
  - آماده‌سازی مواد میکروکربستال مجزا با سایز و شکل مناسب جهت کاربردهای خاص
  - خالص‌سازی سنگ‌های معدنی در استخراج فلزات
  - تجزیه، اصلاح، خوردگی، اج کردن
- روش‌های گوناگونی جهت تولید پودرهای ریز تحت شرایط هیدروترمال وجود دارد که از آن جمله اکسیداسیون هیدروترمال، کربستالیزاسیون هیدروترمال، سنتز هیدروترمال، تجزیه هیدروترمال، رسوب دهی هیدروترمال را میتوان نام برد [۱۷].

#### ۴- مزایای روش هیدروترمال

گرچه در هنگام بررسی این روش، از عبارت دمای بالا جهت کربستالیزاسیون استفاده می‌شود ولی در عمل دمای مورد استفاده در سنتز هیدروترمال در مقایسه با نقطه ذوب ماده بسیار کمتر بوده و کلیه مزایای دمای پایین کربستالیزاسیون در آن قابل حصول می‌باشد که عبارتند از:

- ۱- الف- ممانعت از تغییرات پلی مرفیک ناخواسته
- ۲- ب- جلوگیری ازافزایش فشار بخار برخی از مواد در دماهای بالا
- ۳- ج- جلوگیری از ذوب غیر متجانس (incongruent melting)
- ۴- د- جلوگیری از تجزیه برخی ترکیبات در دماهای بالا
- ۵- ه- کاهش حلالیت زیاد ناخالصیهای ناشی از دمای بالا
- ۶- و- طراحی ساده تر تجهیزات و سهولت کاربرد آنها
- ۷- ز- کاهش کرنشهای یا تنفس حرارتی و بنابراین کاهش مرزدانه با زاویه کم
- ۸- ح- کنترل افت افزودنی‌ها (dopants) ناشی از فراریت آنها و بنابراین ایجاد یک توزیع مناسب از دوپانت در کربستال
- ۹- ط- امکان رشد پلی فرمهای دما پایین برخی از مواد
- ۱۰- استفاده از یک سیستم بسته، توانائی کنترل اتمسفر و شرایط اکسیدی و یا احیای محیط و امکان سنتز مواد تحت شرایط اتمسفر معین را فراهم می‌آورد.
- ۱۱- از آنجا که محلولهای هیدروترمال نسبت به محلولهای تحت شرایط معمولی ویسکوزیته پایین تری دارند کنوکسیون محلول و انتقال جرم به طور مؤثری انجام گرفته، سبب ایجاد سرعتهای زیاد رشد می‌گردد.
- ۱۲- انتقال جرم در این روش توسط کنوکسیون انجام گرفته سبب ایجاد کربستالهای درشت در زمانهای معین می‌گردد.
- ۱۳- فرایند هیدروترمال حاوی یک فرایند جوانه زنی بوده، بنابرین امکان تولید انبوه کربستالهای با کیفیت و یکنواختی مطلوب را فراهم می‌آورد.

#### ۵- تجهیزات روش هیدروترمال

اتوکلاو، کوره‌ها، ترموکوپل‌ها، کنترل‌های دمایی از جمله تجهیزات اساسی مورد نیاز برای فرایند هیدروترمال می‌باشند.

#### ۵-۱- اتوکلاو

اتوکلاو مهمترین وسیله مورد استفاده بوده و بایستی به گونه‌ای طراحی شده باشد که توانایی تحمل

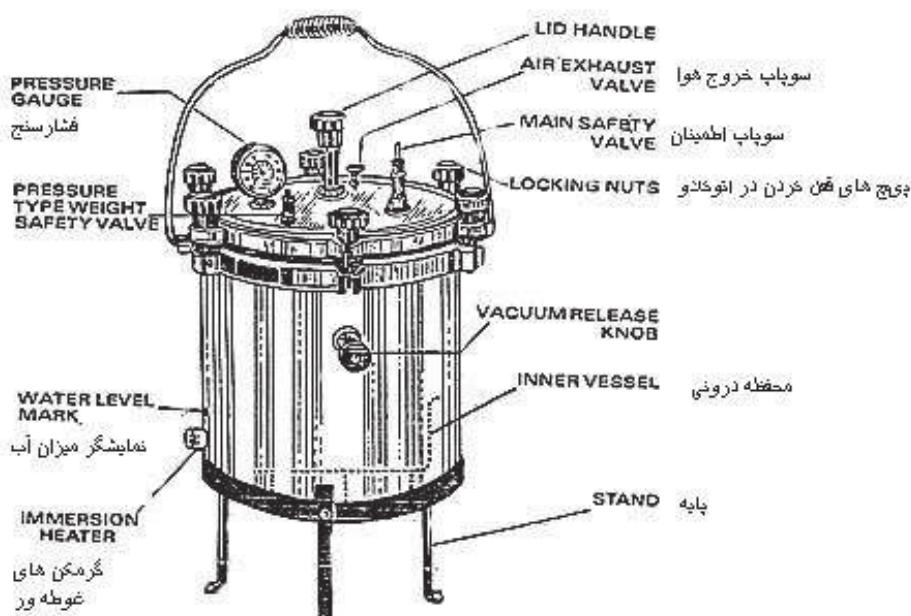


فشارهای بالا (atm ۳۰۰۰) که همراه با افزایش دما را داشته باشد. ماده مورد مصرف می باید دارای مشخصه های استحکام بالا و مقاومت زیاد در برابر خوردگی قلیایی ها و محلولهای اسیدی باشد. در عین حال باید بتوان دستگاه را به راحتی آب بندی نموده و پس از خاتمه فرایند نیز به سهولت آن را باز نمود.

شکل ۳ تصویر شماتیک اتوکلاوهای مصرفی را نشان میدهد.

تاکنون هیچ اتوکلاو ایده آلی طراحی نشده، بنابراین بایستی توجهات لازم در استفاده از دما، فشار و محلول مناسب در ارتباط با نوع اتوکلاو به کار بسته شود. سیستمهای موجود و مورد استفاده را بر اساس فشارهای کم، متوسط و زیاد طبقه بندی می نماید. انواع محفظه های مورد استفاده به طور خلاصه به شرح زیر می باشد:

- فشار پایین: محفظه های شبیه ای
- فشار متوسط: محفظه های فولادی
- فشار بالا: درپوشهای جوش داده شده
- روش بریجمن (Bridgeman) اصلاح شده [۱۹]
- درپوشهای مخروطی



شکل ۳- تصویر شماتیک یک اتوکلاو

## ۵- کوره ها و اندازه گیری دما

نوع کوره های مورد استفاده در محفظه های هیدروترمال بستگی به چگونگی کنترل دمای مورد نیاز و گرادیان های حرارتی مورد استفاده جهت کریستالیزاسیون دارد. از صفحات داغ گرم شده توسط نوارهای نیکروم می توان جهت رسیدن به دماهای تا  $400^{\circ}\text{C}$  استفاده کرد. برای دماهای بالاتر یا تغییرات حرارت کنترل شده تیوب های سرامیکی که توسط سیمهای نیکروم یا کنتال پیچیده شده باشند، مناسب هستند. با تغییر نحوه سیم پیچی و فاصله بین حلقه های آن می توان به محدوده وسیعی از گرادیانهای حرارتی دست یافت.

جهت کنترل نه چندان دقیق دما می توان از یک ترانسفورماتور متغیر (variac) جهت منظم کردن کار کوره استفاده کرد. اندازه گیری دما عموماً توسط ترموموکوپل های کروم - آلمول که در خارج از محفظه قرار می





گیرند انجام می‌شود. برای اندازه گیری داخلی از ترموکوپل‌های صفحه‌ای با ظرفیت حرارتی کم استفاده می‌شود. برخلاف انتظار بایستی خاطر نشان کرد که گرادیان‌های حرارتی در میان دیواره محفظه بسیار کم و در حدود چند درجه است.

## ۶- معايب روش هيدروترمال

با وجود مزاياي زياد اين روش، وجود برخی معايب مهم مانع از گسترش زياد آن نسبت به ساير روشهاي رشد كريستال شده است، به طوری که روش هيدرو ترمال اصولاً جهت تحقيق اوليه بر روی كريستاليزاسيون يك ماده به کار نمي رود و از آن در بررسیهاي دقیق تر و یا تولید صنعتی موادی که در مورد آنها اطلاعات اوليه ای وجود دارد استفاده می گردد.

عمده ترين معايب روش هيدروترمال به صورت زير ميشاشد:

- ۱- لزوم يك طراحی دقیق و مطمئن و استفاده از آلیاژهای مخصوص جهت محفظه فشار بالا
- ۲- لزوم خنثی بودن شیمیایی، همچنین مقاومت در برابر خودگی برای محفظه رشد
- ۳- استفاده از دستگاه‌های بسیار پیچیده
- ۴- سرعت کم رشد در مقایسه با روشهاي رشد كريستال از مذاب
- ۵- عدم مشاهده پیشرفت فرایند در حین رشد
- ۶- نیاز به تعیین دقیق شرایط رشد قبل از شروع فرایند
- ۷- نیاز به حضور مینرال‌ایزر که منجر به تعیین شرایط رشد پس از تجربیات طولانی مدت می گردد.
- ۸- افزایش هزينه آزمایشات در تجربیات ناموفق
- ۹- عدم وجود اطلاعات تئوري کافی در مورد شیمی رشد
- ۱۰- نیاز به وجود هسته های كريستالي با ابعاد قابل قبول و کيفيت بالا

در ادامه برای آشنایی بیشتر به بررسی چند مثال در زمینه سنتز پودرهای سرامیکی  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{LaCr}_2\text{O}_3$  به روش هيدروترمال می پردازیم:

### مثال ۱- سنتز هيدروترمال اكسيد زيركونيوم $\text{ZrO}_2$

اكسيدزيركونيوم ماده ای ديرگذاز است که دارای دانسيته بالا در حدود  $6\text{ g/cm}^3$  و سختی و چقرمگی شکست بالاست. اين اكسيد دارای هدایت حرارتی پائينی است و از لحاظ الکتریکی نيز بالای  $600^\circ\text{C}$  رساناست و به همين دليل به عنوان سنسور اکسیژن کاربرد دارد. اين ماده دارای پايداري شیمیایی مناسبی است و دماي کاربردي آن در حدود  $2400^\circ\text{C}$  است.

اكسيد زيركونيوم دارای کاربردهای فراوانی از جمله در سنسور اکسیژن، قالب پرس، رولر، گرمکن کوره های القائي و گلوله های آسياب می باشد.

در كريستاليزاسيون هيدروترمال  $\text{ZrO}_2$  ماده اوليه زيركونیای آبدار آمورف است که از محلول  $\text{ZrCl}_4$  در محلول  $\text{NH}_4\text{OH}$  بدست می آيد. رسوب حاصل را در  $120^\circ\text{C}$  خشک کرده، و تحت شرایط هيدروترمال زير فشار  $100\text{ atm}$  و در  $300^\circ\text{C}$  بمدت ۲۴ ساعت قرار داده تا كريستاليزه شود.  $\text{ZrO}_2$  منوكلينيک با اندازه دانه ۲۰ و ۴۰ نانومتر در محلول های  $\text{NaOH}$  و  $\text{KF}$  بدست می آيد. هم زيركونیای منوكلينيک و هم زيركونیای تتراگونال در محلول های آب خالص يا  $\text{LiCl}$  و يا  $\text{KBr}$  تهييه می شوند. ميانگين اندازه كريستالها از طريق اندازه گيري با پراش اشعه  $\text{X}$  برای  $\text{ZrO}_2$  منوكلينيک كمتر از  $20\text{ nm}$  و برای تتراگونال زير  $15\text{ nm}$  بدست آمدده است. تأثير فشار بر روی محصول بين محدوده  $100\text{ MPa}$  و  $10\text{ MPa}$  نامحسوس می باشد.

برای رسوب‌دهی هيدروترمال  $\text{ZrO}_2$  از محلول  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  به همراه  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  و  $3\%$  مولی

$\gamma_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  استفاده می‌شود. رسوب دهی یکنواخت هیدرورترمال را تحت فشار  $3\text{-}7 \text{ atm}$  در دمای  $150\text{-}220^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت انجام داده می‌شود. در دمای  $150^\circ\text{C}$  محصول بدست آمده آمورف شده و در بالای  $160^\circ\text{C}$  تک کریستالهای مکعبی یا منوکلینیک خواهیم داشت. میانگین اندازه کریستال‌ها برای زیرکونیای مکعبی از ۶ تا ۱۵ نانومتر است که با افزایش دما بیشتر خواهد شد و برای زیرکونیای منوکلینیک با افزایش دما از  $160^\circ\text{C}$  تا  $200^\circ\text{C}$  اندازه بلورها به ۷ تا  $14 \text{ nm}$  افزایش می‌یابد. این توزیع اندازه‌های بدست آمده در مقایسه با روش‌های دیگر مانند رسوب دهی همزمان (co-precipitation) و مخلوط کردن اکسیدهای جامد بسیار مناسب می‌باشد. پس از فرایند هیدرورترمال پودرها را شستشو داده و خشک می‌کنند. آخرین گام در زینترینگ، مقاومت در برابر آگلومراسیون در محصولات است که بسیار مهم است.

برای اکسیداسیون هیدرورترمال  $\text{ZrO}_2$  از پودر زیرکونیوم عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود. فلز با آب و یا محلول‌های تقطیر مجدد (redistilled) در تیوبی از طلا یا پلاتین قرار می‌گیرد. این کپسول در محفظه‌های آزمایشی در دمای بالای  $700^\circ\text{C}$  در فشار  $100 \text{ atm}$  حرارت دیده، در  $300^\circ\text{C}$  زیرکونیوم با آب واکنش داده و زیرکونیای منوکلینیک و آب تولید می‌نمایند.

برای  $400^\circ\text{C}$ ، زیرکونیای منوکلینیک تنها محصول واکنش است. حین اکسیداسیون و هیدراتاسیون دانه‌های فلز زیرکونیوم به ذرات ریزتر به اندازه  $20\text{-}30 \text{ nm}$  تقسیم می‌شوند. اگر محلول  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_3$  یا  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  به جای آب خالص مورد استفاده قرار گیرند، زیرکونیای مکعبی در دمای بالای  $500^\circ\text{C}$  تشکیل خواهد شد.

## مثال ۲- سنتز هیدرورترمال کرومات لانتانیوم $\text{LaCrO}_3$

$\text{LaCrO}_3$  و محلول‌های جامد ساخته شده از آن به علت دمای ذوب بالا ( $T > 2400^\circ\text{C}$ )، دارای هدایت الکتریکی خوب و مقاوت شیمیایی زیادی در مقابل اکسیداسیون و خوردگی در دماهای بالا می‌باشد [۱۷]. تلاشهای زیادی در زمینه تهیه نمونه‌های خالص و متراکم این ماده صورت گرفته اما متأسفانه این ماده به سادگی و از طریق زینتر کردن توسط واکنش‌های حالت جامد بدست نمی‌آید. به طور مثال از حرارت دادن مخلوط  $\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  در هوا و در دمای  $1400^\circ\text{C}$  فاز منفرد  $\text{LaCrO}_3$  به سادگی تشکیل نمی‌شود. زینترینگ کرومات لانتانیوم نیز به دمای بالای  $1600^\circ\text{C}$  نیاز دارد، که در چنین دمایی مشکل فرایت ترکیبات اکسید کروم پیش می‌آید.

LaCrO<sub>3</sub> خالص می‌تواند از طریق تبخیر و تجزیه حرارتی محلول لانتانیوم و کروم بدست آید که دمای مورد نیاز این واکنش  $800^\circ\text{C}$  است. در ادامه نتایج بدست آمده از سنتز  $\text{LaCrO}_3$  از طریق روش هیدرورترمال که نسبت به روش‌های دیگر مشکلات کمتری دارد مورد بررسی قرار می‌گیرد:

برای سنتز هیدرورترمال کرومات لانتانیوم از هیدروکسید کروم به همراه  $\text{LaCrO}_3$  به عنوان ماده اولیه و به منظور واکنش پذیری بهتر استفاده می‌شود. هیدروکسید کروم انتخابی  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}/42\text{H}_2\text{O}$  دارای اگریگیت‌های ریزدانه و طبق نتایج پراش اشعه X آمورف است.

$\text{La}_2\text{O}_3$  انتخابی نیز دارای مقدار کمی هیدروکسید،  $\text{La}(\text{OH})_3$  بوده که ترکیب آن توسط آنالیزهای حرارتی  $\text{L.O.I}$  و  $\text{TG-DTA}$  به صورت  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.95\text{H}_2\text{O}$  بدست آمده است.

$\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  با نسبت مولی  $1:1$  کاملاً در استون با هم مخلوط می‌شوند. در حدود  $0/1$  از مخلوط توسط قوس الکتریکی در یک کپسول پلاتینی با قطر داخلی  $2/7$  و ضخامت  $0/15 \text{ mm}$  و طول  $35 \text{ mm}$  تقطیر شده، سپس کپسول تحت فشار بخار آب  $100 \text{ MPa}$  در دمایی بین  $300^\circ\text{C}$  تا  $700^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد و برای مدت ۳ تا ۲۴ ساعت حرارت داده می‌شود. اندازه گیری دما از طریق ترموموکوپل کالیبره شده پلاتینی که به دیواره خارجی ظرف وصل است صورت می‌گیرد.

به منظور بررسی تأثیر اتمسفر،  $0/6$  گرم پودر کروم به مخلوط داخل کپسول اضافه می‌گردد. کروم در فشار





بالا با  $H_2O$  واکنش داده و  $Cr_2O_3$  تولید کرده در نتیجه فشار اتمسفر داخل کپسول بتدریج کاهش می‌یابد.

مخلوط  $LaCrO_3$  بدست آمده از مخلوط اولیه تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت در یک بوته پلاتینی حرارت داده شده و سپس به سرعت سرد می‌گردد.

### سنتر $LaCrO_3$ تحت شرایط هیدروترمال

از نتایج آنالیز فازی (XRD) به نظر می‌رسد که محصولی که در  $300^\circ C$  حرارت داده شامل  $La(OH)_3$  بلورین و مقدار کمی  $LaCO_3(OH)$  باشد. چون در این محصول هیچ ترکیب بلورین یافت نمی‌شود ممکن است که هیدروکسید کروم هنوز به حالت آمورف وجود داشته باشد.

محصول  $400^\circ C$  تقریباً همان  $LaCrO_3$  بلورین است که نشان دهنده واکنش بین هیدروکسید لانتانیوم و هیدروکسید کروم و آزاد کردن  $H_2O$  است. این محصول شامل  $LaCrO_3$  ریز دانه با قطری در حدود  $0.1\text{ }\mu\text{m}$  میلیمتر و بلورهای  $LaCO_3OH$  که به طور هیدروترمال رشد کرده اند می‌باشد. با افزایش دمای واکنش، میزان و اندازه بلورهای  $LaCO_3OH$  کاهش می‌یابد در حالی که میزان تولید  $LaCrO_3$  افزایش می‌یابد. در دمای  $700^\circ C$  تنها بلورهای  $LaCrO_3$  در محصول مشاهده می‌شود که دارای دانه‌های هموژنی با سایز  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  می‌باشد.

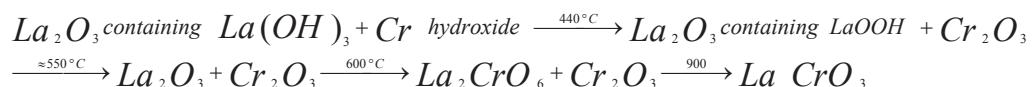
سنتر آمده به روش هیدروترمال دارای ساختمان اورتورمیک با ثابت  $A=5.477$ ,  $a=5.477^\circ C$ ,  $b=5.511A^\circ$  و  $c=7.758A^\circ$  است. برای  $LaCrO_3$  خالص که در هوا تحت دمای بالای  $1000^\circ C$  بدست آمده،  $a=5.476\sim 5.479A^\circ$ ,  $b=5.512\sim 5.515A^\circ$  و  $c=7.752\sim 7.758 A^\circ$  است. همانطور که می‌بینیم نتایج با هم مطابقت قابل قبولی دارند.

این نتایج نشان می‌دهد که تشکیل  $LaCrO_3$  در دمایی در حدود  $700^\circ C$  تحت شرایط هیدروترمال در زمان کوتاهی در حدود ۳ ساعت کامل می‌شود.

در آزمایشات انجام شده با پودر کروم، سنتر  $LaCrO_3$  در دمای بالای  $400^\circ C$  در داخل کپسول نیز انجام شده است. محصول در آزمایش با پودر کروم با محصول آزمایش‌های بدون پودر کروم کاملاً مشابه بود. کاهش فشار اتمسفر توسط تولید هیدروژن در اثر واکنش زیر:



وقتی همان مخلوط اولیه  $La_2O_3$  و هیدروکسید کروم، که در آزمایشات هیدروترمال مورد استفاده قرار گرفت، در هوا و فشار اتمسفر حرارت داده شده منجر به تشکیل  $LaCrO_3$  در دمای بالاتر از  $700^\circ C$  گردیده اما در دماهای پائین تر (مثلاً  $600^\circ C$ ) تشکیل نشده است. ولی مخلوطی از  $La_2CrO_6$  همراه با مقدار کمی مخلوط  $Cr_2O_3$  و  $La_2O_3$  یافت شده است. مطابق نتایج حاصل از XRD و TG\_DTA می‌توان گفت پروسه واکنش تشکیل  $LaCrO_3$  در هوا به صورت زیر می‌باشد:



تشکیل  $LaCrO_3$  به همراه اکسیداسیون اکسید کروم از مشخصه های واکنش بین  $La_2O_3$  و  $Cr_2O_3$  در هوا است. پودر  $LaCrO_3$  بدست آمده در هوا و در دمای بالای  $900^\circ C$  به طور غیر عادی متراکم است.

## منابع و مراجع

- فرهنگ پیشرو آریانپور (شش جلدی)، منوچهر آریانپور کاشانی- بخرام دلگشاوی، نشر الکترونیکی و اطلاع رسانی جهان رایانه، ۱۳۷۷ - جلد سوم

- 2- Morey, G. W. and Niggli, P., *The Hydrothermal Formation of Silicates*, A Review., J. Am. Chem. Soc., 35:1086-1130(1913)
- 3- Laudise, R. A., *The Growth of Single Crystals*, pp. 278-281, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1970)
- 4- Lobachev, A. N., (ed.), *Crystallization Processes under Hydrothermal* Rabenau, A., The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry, *Angew. Chem.*, (English Ed.), 24:1026-1040 (1985) *Conditions*, pp. 1-255, Consultants Bureau, New York (1973)
- 5- Roy, R., Acceleration the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses., *J. Solid State Chem.*, 111:11-17 (1994)
- 6- Yoshimura, M. and Suda, H., Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite:
- 7- Past, Present, and Future, in: *Hydroxyapatite and Related Materials* (P. W. Brown and B. Constanz, eds.), pp. 45–72, CRC Press, Inc (1994)
- 8- handbook of hydrothermal processing/by K.Byrappa and Masahiro Yoshimura – provided by William Andrew Inc. - 2001
- 9- Roy, R., Fifty-year Perspective on Hydrothermal Research, in: *Proc. Workshop on Solvothermal and Hydrothermal Reacts.*, pp. 1.1–1.20, Sun Mess Kogawa (Jan. 22–24, 1996)
- 10- Tamma, G., *The State of Aggregation*, D. Van Nostrand Company (1925) 11-Yoshimura, M., Why, and How about Advanced Inorganic Materials, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 32: I-IV (1995)
- 11- Sir Roderick Murchison (1840s), (cited by S. Somiya)
- 12- Morey, G. W. J. Am . Ceram . Soc . 36 (1953)
- 13- Schafthaul, K. F. E., *Gelehrte Anzeigen Bayer. Akad.*, 20:557, 569, 575, 592 (1845)
- 14- Nacken, R., Hydrothermal Synthese als Grundlage fur Zuchtung Quarz-Kristallen, *Chem. Z.*, 74:745-749 (1950)
- 15- Ballman A. A., and R.A.laudise “The art and science of crystal growth” , Ed by J.J.Gilman Wiley,Newyork , 1963. p.231
- 16- hydrothermal reactions for materials science and engineering, Edited by S. Somiya, Elsevier Applied Science, 1989
- 17- Advanced Ceramics 3 , Ed by Shigeyuki Somiya , “*Hydrothermal synthesis in acid solutions- A review* ” . 1990 . p . 163
- 18- Bridgman, p.w , “ *The physics of high pressure* ” , Bell , London , 1949