

## سنتز نانو پودرهای سرامیکی به روش هیدروترمال

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

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 سنتز 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 چشمه ها و مواد معدنی و توزیع آنها اطلاق می شود [۱]. واژه هیدروترمال معمولاً به هر واکنش هتروژن در کنار حلال های آبی یا مینرالیزه های تحت شرایط دما و فشار بالا برای حل کردن و تبلور مجدد موادی که تحت شرایط معمولی غیر قابل حل هستند اطلاق می شود.

در سال ۱۹۱۳ دو محقق دیگر، Morey & Niggli، سنتز هیدروترمال را به صورت زیر تعریف کردند: در سنتز هیدروترمال اجزا در دماهایی غالباً بالاتر یا نزدیک به دمای بحرانی آب ( $370^{\circ}\text{C}$ ) در ظروف دربسته (closed bombs) و همچنین در فشارهای بالا که منجر به افزایش قابل توجه حلالیت می شود در معرض واکنش با آب قرار می گیرند [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 روش ها که در آنها کریستالیزاسیون از محلول های آبی فوق گرمایش در فشارهای بالا انجام می شود، تعریف می کند [۴]. در سال ۱۹۸۵ Rabenau نیز سنتز هیدروترمال را به عنوان واکنش های هتروژن در محیط آبی در دماهای بالاتر از  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار ۱ atm تعریف کرد [۵].

Roy (۱۹۹۴) بیان می کند در سنتزهای 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 می کند [۶]. همچنین Yoshmura (۱۹۹۴) تعریف زیر را برای هیدروترمال ارائه داد: واکنش هایی که تحت شرایط دما و فشار بالا ( $1\text{ atm}$  و  $100^{\circ}\text{C}$ ) در محلول های آبی در یک سیستم بسته اتفاق می افتد [۷].

اغلب نویسندگان، سنتز هیدروترمال را مثلاً برای دمای بالای  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار بالای ۱ atm تعریف می کنند اما در سالهای اخیر در اغلب نشریه ها 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 می شود [۸]."

علاوه بر این، با توجه به کاربرد فراوان واژه هیدروترمال و به علت عدم اتفاق نظر در تعاریف، ناهماهنگی بسیاری مشاهده می شود. 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 می کنند. این واژه اخیراً معرفی شده است و در واقع آخرین کار در این زمینه توسط زمین شناسانی که از  $\text{CO}_2$  استفاده می کردند صورت پذیرفته است [۹، ۱۰].

از واژه های دیگری نیز مانند ammonothermal، alcohothermal، glycothermal، و مشابه آنها، بسته به نوع

حلال مصرفی در چنین واکنش‌های 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 گسترده‌ای دارد، فقط بخشی از تحقیقات هیدروترمال را می‌پوشاند و عمدتاً 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 پروفیسور Seitaro Tsuboi واژه هیدروترمال در اوایل سال ۱۸۴۹ و توسط زمین‌شناسی 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 فرهنگ زمین‌شناسی و در رابطه با پروسه‌ای که در هر مرحله نزدیک به مرحله انجماد ماگما (magma، گدازه، آمیزه خمیرمانند) باشد این واژه بسیار دیده می‌شود. بخصوص هنگامیکه یک ماگما سرد شده به مرحله‌ای می‌رسد که مایع باقیمانده شامل یک نسبت بزرگ از ترکیبات فرار و بخارشدنی (volatile) و عمدتاً آب است و سرد کردن بیشتر سبب ایجاد مینرال‌های خاص یا ذخایر معدنی می‌شود.

بیشتر توجه Tsuboi به عنوان یک پترولوژیست 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 اصلی را ایفا می‌کند در آزمایشگاه‌ها قابل اجرا گردید که این امر مدیون توسعه ابزارها و روش‌های جدید می‌باشد. بغیر از مباحث زمین‌شناسی، محققان سنتز مواد مهندسی نیز در بسیاری موارد با عکس‌العمل‌های 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 ۱۰۰°C و فشار یک اتمسفر اطلاق می‌شود.

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

بسیاری از مینرالهای دیگر به کار برده می‌شد [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 آورده‌اند [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 مبادرت 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، حلالیت و خواص اکوستیکی کریستالهای رشد یافته نیز سیر تکمیلی خود را طی نموده است [۱۶].

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

تحقیق در مورد نوعی بمب بنام morey که پس از جنگ جهانی دوم مورد استفاده شد توسط پروفیسور کیورا، Prof. Raisaku Kiyoura، در سال ۱۹۵۲ از طریق دگرگونی و سنتز هیدروترمال مورد بررسی قرار گرفت [۱۷]. در اواسط دهه ۷۰ نیز گزارش‌های گوناگونی مربوط به واکنش‌های هیدروترمال تهیه شد. نظر به اینکه این واکنش‌ها می‌توانند برای پروسه‌های سرمایی مثلاً برای آماده سازی پودر، زینترینگ و دیگر موارد بکار روند، بسیار مورد توجه قرار گرفتند. پودری که از این روش بدست می‌آید متراکم نیست بسیار ریز دانه است و توزیع اندازه ذرات آن بسیار محدود است و شامل تک کریستالها می‌باشد.

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

### ۳- چگونگی فرآیند هیدروترمال

اخیراً در تکنولوژی‌های پیشرفته صنعت سرمایی تهیه پودرهای دانه‌ریز بویژه سنتز نانو پودرها از اهمیت زیادی برخوردار شده است. روش‌های آماده سازی پودرهای ریز را می‌توان 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 سایب کردن به ذرات ریز تبدیل می‌شوند.

روش دوم اخیراً برای ایجاد پودرهای 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 می‌شوند. بطور کلی پودرهای ایده آل دارای خواص زیر می‌باشد:

۱. ذرات پودر باید ریزتر از ۱ میکرو متر باشند.

۲. محدوده توزیع ذرات باریک باشد.



۳. آگلومره های ماکروسکوپی کم و یا اصلاً وجود نداشته باشد.

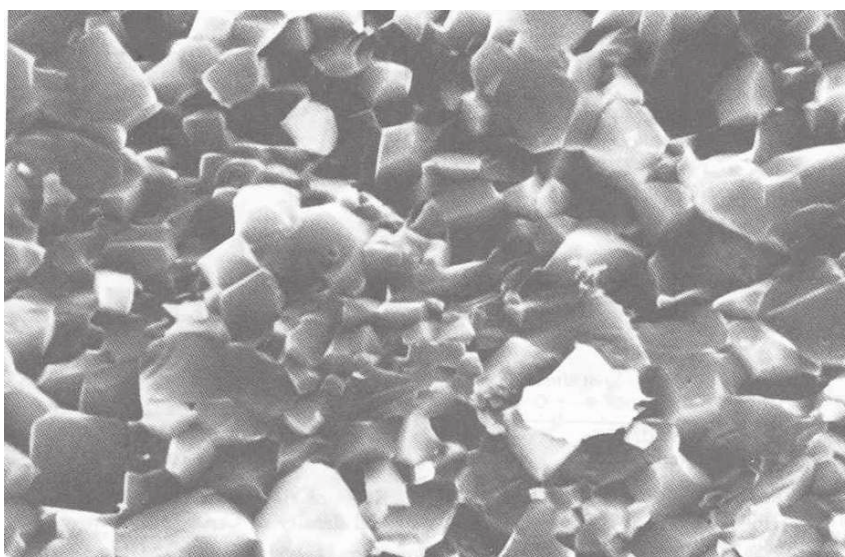
۴. یکنواختی یا هموزنیتی

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 می باشد. در این روش مواد اولیه باید ترکیبات شناخته شده ای باشند که تا حد امکان خالص، ریز و هموزن شده اند [۱۸]. شکل ۲ ریزساختار پودر ریزدانه اکسید کروم سنتز شده به روش هیدروترمال تحت فشار ۱۰۰ MPa و دمای ۱۰۰°C به مدت ۳ ساعت را نشان می دهد.



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

همانطور که گفته شد رشد کریستالی هیدروترمال پروسه ایست که در آن یک محلول آبی در دما و فشار بالا قرار داده می شود 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 کریستال های کوچک که به مخزن حامل epitaxy (رونشانی، رشد یک ماده بلورین روی یک بلور فرعی که در آن بلور فرعی ساختار بلور محصول را تعیین می کند) 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 می شود.

معمولاً تغذیه یا nutrient در پایین ترین و گرمترین نقطه از اتوکلاو جای می گیرد و دانه ها در قسمت بالا و خنک تر انباشته می شوند. دانه ها صفحات تک کریستالی هستند که به طور صحیحی بر روی یک قاب سیمی مناسب جهت گیری کرده و انباشته شده اند.

در شرایط هیدروترمال، واکنش دهنده ها یی که به سختی حل می شوند، با واکنش مینرالایزرها یا حلال ها، به عنوان کمپلکس وارد محلول می شوند. از این رو می توان انتظار شرایط واکنش های انتقالی شیمیایی را داشت. به همین دلیل، برخی از کسانی که روی این مسأله کار می کنند، واکنش هیدروترمال را نوع خاصی از واکنش های انتقالی می دانند. به خاطر خواص ویژه فیزیکی، خصوصاً توان بالای انحلال، قابلیت فشردگی بالا و انتقال جرم حلالها می توان انتظار وقوع هر یک از کاربردهای زیر را داشت:

- سنتز فازهای جدید یا پایداری کمپلکس‌های جدید
- رشد کریستال چندین ترکیب غیر ارگانیک
- آماده‌سازی مواد میکروکریستال مجزا با سایز و شکل مناسب جهت کاربردهای خاص
- خالص‌سازی سنگ‌های معدنی در استخراج فلزات
- تجزیه، اصلاح، خوردگی، اچ کردن

روش‌های گوناگونی جهت تولید پودرهای ریز تحت شرایط هیدروترمال وجود دارد که از آن جمله اکسیداسیون هیدروترمال، کریستالیزاسیون 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 کریستالیزاسیون 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 کریستالیزاسیون در آن قابل حصول می‌باشد که عبارتند از:

- ۱- الف- ممانعت از تغییرات پلی مرفیک ناخواسته  
ب- جلوگیری از افزایش فشار بخار برخی از مواد در دماهای بالا  
ج- جلوگیری از ذوب غیر متجانس ( incongruent melting )  
د- جلوگیری از تجزیه برخی ترکیبات در دماهای بالا  
ه- کاهش حلالیت زیاد ناخالصیهای ناشی از دمای بالا  
و- طراحی ساده تر تجهیزات و سهولت کاربرد آنها  
ز- کاهش کرنشهای یا تنش حرارتی و بنابراین کاهش مرزدانه با زاویه کم  
ح- کنترل افت افزودنی‌ها (dopanta) ناشی از فراریت آنها و بنابراین ایجاد یک توزیع مناسب از دوپانت در کریستال  
ط- امکان رشد پلی فرمهای دما پایین برخی از مواد
- ۲- 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.
- ۳- 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.
- ۴- انتقال جرم در این روش توسط کنوکسیون انجام گرفته سبب ایجاد کریستالهای درشت در زمانهای معین می‌گردد.
- ۵- فرایند هیدروترمال حاوی یک فرایند جوانه زنی بوده، بنابراین امکان تولید انبوه کریستالهای با کیفیت و یکنواختی مطلوب را فراهم می‌آورد.

#### ۵- تجهیزات روش هیدروترمال

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

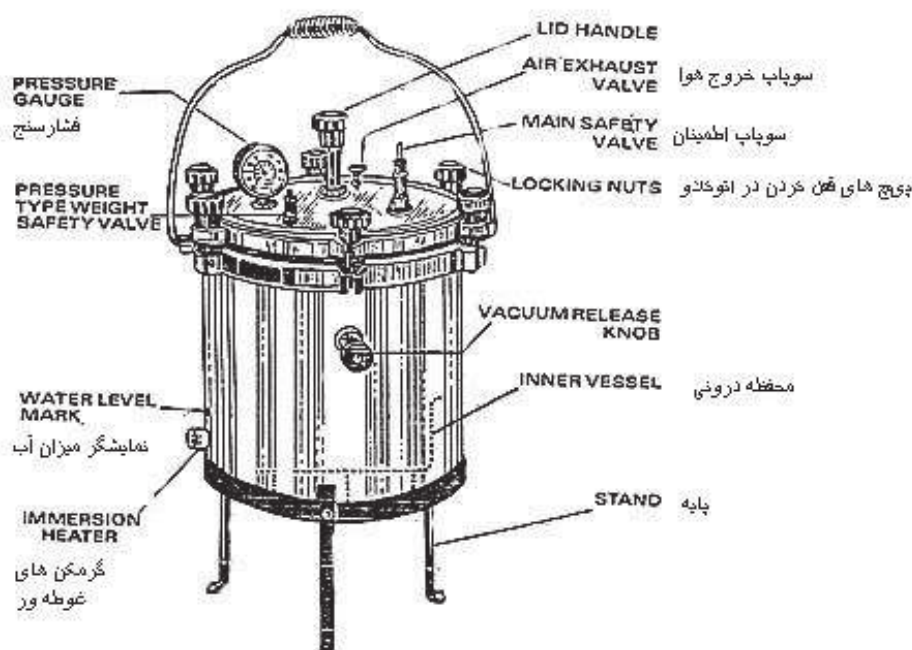
#### ۵-۱- اتوکلاو

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

فشارهای بالا (تا ۳۰۰ atm) 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 شیشه 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

## ۵-۲- 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 ترموکوپل های کروم - آلومل که در خارج از محفظه قرار می



گیرند انجام می شود. برای اندازه گیری داخلی از ترموکوپل های صفحه ای با ظرفیت حرارتی کم استفاده می شود. بر خلاف انتظار بایستی خاطر نشان کرد که گرادیان های حرارتی در میان دیواره محفظه بسیار کم و در حدود چند درجه است.

## ۶- معایب روش هیدروترمال

با وجود مزایای زیاد این روش، وجود برخی معایب مهم مانع از گسترش زیاد آن نسبت به سایر روشهای رشد کریستال شده است، به طوری که روش هیدرو ترمال اصولاً جهت تحقیق اولیه بر روی کریستالیزاسیون یک ماده به کار نمی رود و از آن در بررسیهای دقیق تر و یا تولید صنعتی موادی که در مورد آنها اطلاعات اولیه ای وجود دارد استفاده می گردد.

عمده ترین معایب روش هیدروترمال به صورت زیر میباشد:

- ۱- لزوم یک طراحی دقیق و مطمئن و استفاده از آلیاژهای مخصوص جهت محفظه فشار بالا
- ۲- لزوم خنثی بودن شیمیایی، همچنین مقاومت در برابر خوردگی برای محفظه رشد
- ۳- استفاده از دستگاههای بسیار پیچیده
- ۴- سرعت کم رشد در مقایسه با روشهای رشد کریستال 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 هزینه آزمایشات در تجربیات ناموفق
- ۹- عدم وجود اطلاعات تئوری کافی در مورد شیمی رشد
- ۱۰- نیاز به وجود هسته های کریستالی با ابعاد قابل قبول و کیفیت بالا

در ادامه برای آشنایی بیشتر به بررسی چند مثال در زمینه سنتز پودرهای سرامیکی  $ZrO_2$  و  $LaCr_2O_3$  به روش هیدروترمال می پردازیم:

### مثال ۱- سنتز هیدروترمال اکسید زیرکونیوم $ZrO_2$

اکسید زیرکونیوم ماده ای دیرگداز است که دارای دانسیته بالا در حدود  $5-6 \text{ g/cm}^3$  و سختی و چقرمگی شکست بالاست. این اکسید دارای هدایت حرارتی پائینی است و از لحاظ الکتریکی نیز بالای  $600^\circ\text{C}$  رساناست و به همین دلیل به عنوان سنسور اکسیژن کاربرد دارد. این ماده دارای پایداری شیمیایی مناسبی است و دمای کاربردی آن در حدود  $2400^\circ\text{C}$  است.

اکسید زیرکونیوم دارای کاربردهای فراوانی از جمله در سنسور اکسیژن، قالب پرس، رولر، گرمکن کوره های القائی و گلوله های آسیاب می باشد.

در کریستالیزاسیون هیدروترمال  $ZrO_2$  ماده اولیه زیرکونیای آبدار آمورف است که از محلول  $ZrCl_4$  در محلول ۳ نرمال  $NH_4OH$  بدست می آید. رسوب حاصل را در  $120^\circ\text{C}$  خشک کرده، و تحت شرایط هیدروترمال زیر فشار  $100 \text{ atm}$  و در  $300^\circ\text{C}$  بمدت ۲۴ ساعت قرار داده تا کریستالیزه شود.  $ZrO_2$  منوکلینیک با اندازه دانه ۲۰ و ۴۰ نانومتر در محلول های  $KF$  و  $NaOH$  بدست می آید. هم زیرکونیای منوکلینیک و هم زیرکونیای تتراگونال در محلول های آب خالص یا  $LiCl$  و یا  $KBr$  تهیه می شوند. میانگین اندازه کریستالها از طریق اندازه گیری با پراش اشعه X برای  $ZrO_2$  منوکلینیک کمتر از  $20 \text{ nm}$  و برای تتراگونال زیر  $15 \text{ nm}$  بدست آمده است. تأثیر فشار بر روی محصول بین محدوده  $100 \text{ MPa}$  و  $10 \text{ MPa}$  نامحسوس می باشد.

برای رسوبدهی هیدروترمال  $ZrO_2$  از محلول  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  و  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  به همراه  $CO(NH_2)_2$  و  $3\%$  مولی



$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  استفاده می شود. رسوب دهی یکنواخت هیدروترمال را تحت فشار ۳-۷ 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 کریستال ها 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 می یابد. این توزیع اندازه های بدست آمده در مقایسه با روشهای دیگر مانند رسوب دهی همزمان (co-precipitation) و مخلوط کردن اکسیدهای جامد بسیار مناسب می باشد. پس از فرایند هیدروترمال پودرها را شستشو داده و خشک می کنند. آخرین گام در زینترینگ، مقاومت در برابر آگومراسیون در محصولات است که بسیار مهم است.

برای اکسیداسیون هیدروترمال  $\text{ZrO}_2$  از پودر زیرکونیوم بعنوان ماده اولیه استفاده می شود. فلز با آب و یا محلول های تقطیر مجدد (redistilled) در تیوبی از طلا یا پلاتین قرار می گیرد. این کپسول در محفظه های 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 می نمایند.

برای  $400^\circ\text{C}$ ، زیرکونیای منوکلینیک تنها محصول واکنش است. حین اکسیداسیون و هیدراتاسیون دانه های فلز زیرکونیوم به ذرات ریزتر به اندازه  $20\text{--}30\text{ nm}$  تقسیم می شوند. اگر محلول  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  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 هیدروترمال کرومات لاتتانیوم $\text{LaCrO}_3$

$\text{LaCrO}_3$  و محلول های 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 می باشد [۱۷]. تلاشهای زیادی در زمینه تهیه نمونه های خالص و متراکم این ماده صورت گرفته اما متأسفانه این ماده به سادگی و از طریق زینتر کردن توسط واکنش های حالت جامد بدست نمی آید. 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 نمی شود. زینترینگ کرومات لاتتانیوم نیز به دمای بالای  $1600^\circ\text{C}$  نیاز دارد، که در چنین دمایی مشکل فراریت ترکیبات اکسید کروم پیش می آید.

$\text{LaCrO}_3$  خالص می تواند از طریق تبخیر و تجزیه حرارتی محلول لاتتانیوم 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 هیدروترمال که نسبت به روشهای دیگر مشکلات کمتری دارد مورد بررسی قرار می گیرد:

برای سنتز هیدروترمال کرومات لاتتانیوم از هیدروکسید کروم به همراه  $\text{LaCrO}_3$  به عنوان ماده اولیه و به منظور واکنش پذیری بهتر استفاده می شود. هیدروکسید کروم انتخابی  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6/42\text{H}_2\text{O}$  دارای اگریگیت های 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 L.O.I و TG-DTA به صورت  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$  بدست آمده است.

$\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  با نسبت مولی ۱:۱ کاملاً در استون با هم مخلوط می شوند. در حدود  $0.1\text{ g}$  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  $300$  تا  $700$  درجه سانتیگراد و برای مدت ۳ تا ۲۴ ساعت حرارت داده می شود. اندازه گیری دما از طریق ترموکوپل کالیبره شده پلاتینی که به دیواره خارجی ظرف وصل است صورت می گیرد.

به منظور بررسی تأثیر اتمسفر،  $0.6$  گرم پودر کروم به مخلوط داخل کپسول اضافه می گردد. کروم در فشار



بالا با  $H_2O$  واکنش داده  $Cr_2O_3$  و  $H_2$  تولید کرده در نتیجه فشار اتمسفر داخل کپسول بتدریج کاهش می یابد.

مخلوط  $LaCrO_3$  بدست آمده از مخلوط اولیه تا دمای  $600$  تا  $1200$  درجه سانتیگراد به مدت  $3$  ساعت در یک بوتله پلاتینی حرارت داده شده و سپس به سرعت سرد می گردد.

### سنتز $LaCrO_3$ تحت شرایط هیدروترمال

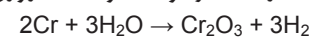
از نتایج آنالیز فازی (XRD) به نظر می رسد که محصولی که در  $300^\circ C$  حرارت داده شده شامل  $La(OH)_3$  بلورین و مقدار کمی  $LaCO_3(OH)$  باشد. چون در این محصول هیچ ترکیب بلورین یافت نمی شود ممکن است که هیدروکسید کروم هنوز به حالت آمورف وجود داشته باشد.

محصول  $400^\circ C$  تقریباً همان  $LaCrO_3$  بلورین است که نشان دهنده واکنش بین هیدروکسید لانتانیم و هیدروکسید کروم و آزاد کردن  $H_2O$  است. این محصول شامل  $LaCrO_3$  ریز دانه با قطری در حدود  $0.1$  میکرومتر و بلورهای  $LaCO_3OH$  که به طور هیدروترمال رشد کرده اند می باشد. با افزایش دمای واکنش، میزان و اندازه بلورهای  $LaCO_3OH$  کاهش می یابد در حالی که میزان تولید  $LaCrO_3$  افزایش می یابد. در دمای  $700^\circ C$  تنها بلورهای  $LaCrO_3$  در محصول مشاهده می شود که دارای دانه های هموزنی با سایز  $0.7$  میکرومتر می باشد.

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

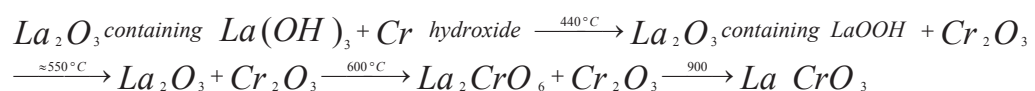
این نتایج نشان می دهد که تشکیل  $LaCrO_3$  در دمایی در حدود  $700^\circ C$  تحت شرایط هیدروترمال در زمان کوتاهی در حدود  $3$  ساعت کامل می شود.

در آزمایشات انجام شده با پودر کروم، سنتز  $LaCrO_3$  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:



در دماهای بالای  $600^\circ C$  تأثیر ناچیزی در تشکیل  $LaCrO_3$  داشته است.

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  $600^\circ C$ )  $LaCrO_3$  تشکیل نشده است. ولی مخلوطی از  $La_2CrO_6$  همراه با مقدار کمی مخلوط  $La_2O_3$  و  $Cr_2O_3$  یافت شده است. مطابق نتایج حاصل از XRD و TG-DTA می توان گفت پروسه واکنش تشکیل  $LaCrO_3$  در هوا به صورت زیر می باشد:



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 دلگشایی، 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- Schaffthaul, 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

