

بخش ۱: تولید نانومواد به روش هیدروترمال

نویسندگان: صهباء خرمی، معصومه قاسمی نژاد

مقدمه

روش هیدروترمال یکی از قوی‌ترین و پرکاربردترین روش‌های از پائین به بالا برای تولید نانوساختارها است که به خاطر ساده و مقرون به صرفه اقتصادی بودن امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این بخش به بررسی مختصر مکانیسم کلی این فرآیند و پارامترهای تاثیرگذار بر آن می‌پردازیم.

۱- روش هیدروترمال

از میان تمامی روش‌های پیشرفته تولید نانوذرات، روش هیدروترمال توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. واژه هیدروترمال دارای منشاء زمین شناختی است (از این واژه برای اولین بار یک زمین‌شناس انگلیسی در توصیف عمل آب در دما و فشارهای بالا، که باعث ایجاد صخره‌ها و کانی‌های گوناگون می‌شود، استفاده کرد). منشاء تولید بزرگ‌ترین تک بلورهای موجود در طبیعت و مقدار بسیار زیادی از تک بلورهای مصنوعی ساخته شده در آزمایشگاه‌ها، هیدروترمال است. در ابتدا فرآیند هیدروترمال به واکنش‌های شیمیایی (همگن یا ناهمگن) در حضور حلال در دما و فشار بالا اطلاق می‌شد. در اواخر قرن بیستم، همایشی بین المللی - بین‌رشته‌ای با عنوان فرآیند هیدروترمال برگزار گردید. دستاورد این همایش گسترش اطلاعات در مورد ترمودینامیک این فرآیند بود و منجر به کاهش چشمگیر شرایط دما و فشار این فرآیند و سوق یافتن آن به سمت شیمی سبز گردید. امروزه روش تولید هیدروترمال سهمی تقریباً معادل ۶ درصد را در تولید مواد پیشرفته دارد. گستره وسیعی از اکسیدهای فلزی، هیدروکسیدها، سیلیکات‌ها، کربنات‌ها، فسفات‌ها، سولفیدها، نیتريد‌ها با نانوساختارهایی همچون نانولوله، نانوسیم، نانومیله و ... با استفاده از این روش تهیه می‌شوند.

۲- مکانیسم کلی روش هیدروترمال

هیدروترمال به عنوان روشی بر پایه شکل‌گیری و رشد کریستال‌ها در اثر واکنش‌های شیمیایی و تغییرات قابلیت انحلال مواد در یک محلول آبی تحت دما و فشار مناسب شناخته می‌شود. در گذشته سنتز هیدروترمال در دما و فشار بالا و بیشتر در **حالت بحرانی** صورت می‌گرفت، اما امروزه با شناخت حلال‌های مناسب برای هر واکنش و با

کمک روش‌های جدید انرژی‌دهی به سیستم (مانند استفاده از امواج ماکرو و یا میدان‌های مغناطیسی) این روش در دما و فشارهای پایین‌تر نیز استفاده می‌شود.

دمای بحرانی: دمایی است که در بالاتر از آن دما نمی‌توان در ماده با افزایش فشار یا کاهش حجم تغییر فاز ایجاد کرد.

به طور کلی، در این روش ابتدا واکنش‌دهنده‌ها در حلال مناسب حل می‌شوند. در صورت نیاز برای حل شدن یا توزیع بهتر پیش ماده‌ها در محلول، از امواج اولتراسونیک استفاده می‌شود. سپس محلول مواد اولیه درون اتوکلاو ریخته شده و اصطلاحاً مهر و موم می‌شود. سپس اتوکلاو حاوی محلول واکنش‌دهنده‌ها، تا دمای مناسب حرارت‌دهی می‌شود. در اثر این حرارت‌دهی فشار درون اتوکلاو بالا رفته و شرایط مناسب برای واکنش پیش‌ماده‌ها فراهم می‌شود. پس از گذشت زمان کافی برای انجام واکنش شیمیایی درون اتوکلاو، حرارت‌دهی متوقف شده، محصولات از درون آن بیرون آمده و در صورت نیاز برای خشک یا کلسینه شدن حرارت‌دهی می‌شوند.

بیشتر بدانید:

بر طبق قانون گاز ایده‌آل ($pV=nRT$)؛ با تعداد مول‌های ثابت گاز ایده‌آل در حجم ثابت، فشار و دمای گاز رابطه‌ای مستقیم با یکدیگر دارند. بدین معنا که مثلاً با افزایش دمای گاز درون محفظه بسته اتوکلاو (که حجم ثابتی دارد)، فشار گاز درون محفظه نیز افزایش می‌یابد. ارتباط مستقیم بین دما و فشار در حجم ثابت برای گازهای غیرایده‌آل نیز صادق است.

اتوکلاو:

از این وسیله برای ایجاد دما و فشار بالا جهت استریل کردن ابزارهای پزشکی و آزمایشگاهی و انجام برخی از واکنش‌ها که نیاز به دما و فشار بالا است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. ابعاد این وسیله از اندازه آزمایشگاهی-که معمولاً به شکل یک استوانه دردار است- تا ابعاد صنعتی متغیر است.



شکل ۱: اتوکلاو

کلسینه کردن:

کلسینه کردن به عملیات حرارتی‌ای گفته می‌شود که در غیاب هوا و اکسیژن، بر روی مواد جامد برای تجزیه حرارتی، انتقال فاز و یا حذف مواد فرار اعمال می‌شود. در بعضی موارد برای بلوری کردن ذرات تولیدی آنها را حرارت داده و کلسینه می‌کنند. با افزایش زمان کلسینه کردن، همراه با بلوری شدن ذرات، به هم چسبیدگی و کلوخه شدن آنها نیز اتفاق می‌افتد. از این رو زمان و دمای کلسینه کردن در ساختار بلوری و ابعاد ذرات تولیدی موثر است.

مزایای روش هیدروترمال بازدهی بالا، کنترل‌پذیری مطلوب، آسان بودن روش، تولید محصول با توزیع اندازه یکنواخت، مصرف انرژی کم‌تر، آسیب‌رسانی کم‌تر به محیط زیست است.

۳- انواع روش‌های هیدروترمال

شرایط سیستم واکنش و همچنین شرایط محیطی، بر روند پیشرفت واکنش و محصولات تولیدی آن بسیار تاثیرگذارند. برای کنترل ابعاد و مورفولوژی (ریخت‌شناسی) محصولات تولیدی از مواد مختلفی به عنوان افزودنی، قالب و یا زیرلایه می‌توان کمک گرفت. برمبنای این مواد و حالات مختلف شرایط سیستم و محیط، چند روش کلی سنتز هیدروترمال در مقالات گزارش شده است. در ادامه به بررسی تاثیر استفاده از مواد مختلف و شیوه‌های حرارت‌دهی متفاوت در روش تولید هیدروترمال می‌پردازیم.

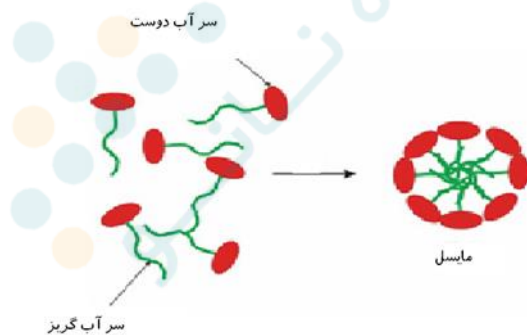
بیشتر بدانید:

- برخی از پارامترهای تعیین کننده شرایط سیستم واکنش؛ غلظت پیش ماده‌ها، pH، زمان، فشار، افزودنی‌های آلی و نوع قالب هستند.
- یکی از معیارهای سنجش مناسب بودن یک روش تولید، دامنه ابعادی ذرات تولیدی است. با فرض یکسان بودن ماده اولیه، روش تولید و شرایط یکسان (سیستم/محیطی)، بازهم همه ذرات تولید شده دارای ابعاد یکسانی نیستند. هر چه ابعاد ذرات به یکدیگر نزدیک‌تر باشد (اصطلاحاً دامنه ابعادی محصول محدودتر باشد) برای ما مطلوب‌تر است.

۳-۱- روش‌های مبتنی بر استفاده از افزودنی‌های آلی:

برای کنترل مورفولوژی ذرات تولیدی و کنترل روند پیشرفت واکنش در فرآیند هیدروترمال می‌توان از افزودنی‌های آلی استفاده کرد. بسته به ماهیت شیمیایی افزودنی‌ها و محلول، این افزودنی‌ها می‌توانند به عنوان عامل احیا کننده و یا عامل جذب و ... را در واکنش شیمیایی بین واکنش دهنده‌ها شرکت کنند. از جمله افزودنی‌های آلی پرکاربرد در این فرآیند می‌توان به سورفکتانت‌ها، زیست‌مولکول‌ها، مایعات یونی، اسیدهای آلی و حلال‌های آلی اشاره کرد.

به عنوان مثال در روش‌های SA (Surfactant Assisted) از سورفکتانت‌ها برای کنترل مورفولوژی نانوذرات تولیدی استفاده می‌کنند. سورفکتانت‌ها ترکیباتی آلی هستند که دو سر آب‌دوست و آب‌گریز دارند. آنها در محلول جهت‌گیری می‌کنند. بدین ترتیب که سر آب‌دوست آنها در تماس با محلول قرار گرفته و سر آب‌گریز آنها به دور واکنش‌دهنده‌ها قرار گرفته و تجمعاتی از واکنش‌دهنده‌ها درون محلول ایجاد می‌کند که اصطلاحاً به آنها مایسل گفته می‌شود. بسته به غلظت سورفکتانت، مایسل‌های شکل گرفته می‌توانند به شکل‌های مختلف مانند کروی، استوانه‌ای و ... باشند.



شکل ۲: قرارگیری سورفکتانت‌ها در محلول

۳-۲- روش‌های مبتنی بر استفاده از قالب:

در بعضی روش‌های هیدروترمال، ذراتی در نقش قالب برای کنترل دقیق ابعاد و شکل نانوذرات تولیدی به سیستم واکنش اضافه می‌شوند. از لحاظ تئوری با کمک قالب‌ها می‌توان به طور دقیقی نانوذرات مطلوب را به اصطلاح پرینت کرد. اما انجام این کار به طور عملی با چالش‌هایی رو به روست. قالب‌ها باید طوری انتخاب شوند تا علاوه بر فراهم کردن بستر مناسب برای شکل‌گیری نانوذرات، با مواد سازگاری داشته باشند و در عین حال پس از اتمام واکنش به سادگی قابل جداسازی از نانوذرات تولیدی باشند. بسته به شیوه جدا کردن قالب از

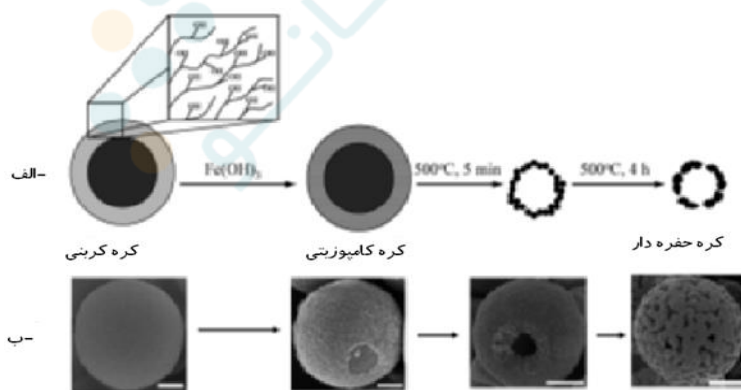
محصول تولیدی و نیز شیوه استفاده از قالب در واکنش، روش‌های هیدروترمال مبتنی بر استفاده از قالب به ۴ دسته تقسیم می‌شوند:

❖ افزودن و حذف قالب یا (Add & Remove Template) A & RT: در این روش قالب در شروع واکنش، مانند واکنش‌دهنده‌ها، وارد محفظه واکنش شده و پس از اتمام فرآیند هیدروترمال از طریق کلسینه کردن و یا با محلول‌سازی از فرآورده‌ها جدا می‌گردد.

❖ افزودن و خود حذف شدن قالب یا (Add & Self Removed Template) A & SRT: در این روش هم قالب قبل از شروع واکنش وارد محفظه می‌شود، اما در حین فرآیند هیدروترمال با واکنش‌دهنده‌ها، برای تولید فرآورده، واکنش داده و از بین می‌رود.

❖ خود افزودن و حذف قالب یا (Self Added & Remove Template) SA & RT: در این روش، قالب در حین فرآیند هیدروترمال تولید شده و پس از اتمام فرآیند از طریق کلسینه کردن از فرآورده جدا می‌گردد.

❖ خود افزودن و خود حذف شدن قالب یا (Self Added & Self Removed) SA & SRT (Template): در این روش قالب در حین فرآیند تولید شده، با سایر واکنش‌دهنده‌ها واکنش می‌دهد و از بین می‌رود.



شکل ۳: تولید نانوقفسه‌های اکسید آهن الف- شماتیک مراحل ب- تصویر SEM مراحل

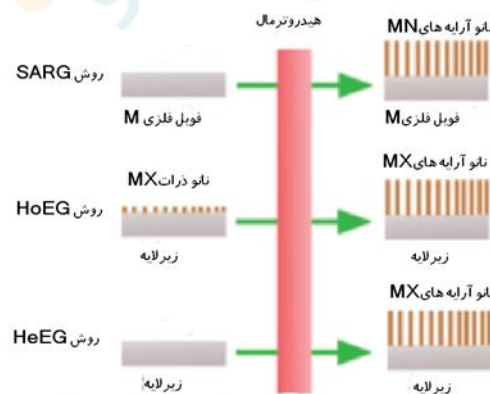
به عنوان مثال می‌توان از کره‌های کربنی به عنوان قالبی برای ساخت نانوقفسه‌های اکسید آهن استفاده کرد. (شکل ۳) کره‌های کربنی ابتدا به محلول واکنش افزوده می‌شوند. گروه‌های عاملی موجود در سطح

کره‌های کربنی باعث جذب و شکل‌گیری اکسید آهن در سطح می‌شوند. پس از پایان واکنش، کره‌های کربنی با کلسینه کردن از درون نانوقفسه‌های اکسید آهن شکل گرفته، خارج می‌شوند.

۳-۳- روش‌های مبتنی بر استفاده از زیرلایه:

از روش هیدروترمال همچنين می‌توان به عنوان جایگزینی با هزینه کمتر برای روش‌های لایه نشانی CVD و یا PVD استفاده کرد. برای تولید آرایه‌های نانوساختار به این روش کفایت زیرلایه مناسبی انتخاب کرده و درون محفظه واکنش قرار دهیم. بسته به جنس و نقش زیرلایه می‌توانیم ۳ روش هیدروترمال متفاوت داشته باشیم:

- زیرلایه به عنوان بستر رشد یا (Substrate As Reactant Growth) SARG: در این روش زیرلایه فویلی فلزی است و علاوه بر ایفای نقش به عنوان بستر برای رشد آرایه‌های نانو، به عنوان یکی از واکنش‌دهنده‌ها نیز عمل می‌کند.
- رشد اپیتکسی یا (Homo-Epitaxy Growth) HoEG: در این روش واکنش شیمیایی‌ای بین زیرلایه و پیش‌ماده‌های واکنش صورت نمی‌گیرد. ابتدا ذراتی از پیش ماده روی زیرلایه پاشیده می‌شوند. این ذرات به عنوان جوانه رشد نانوساختار مورد نظر عمل می‌کنند و آرایه‌های نانوساختار بر روی این جوانه‌ها شکل می‌گیرند.
- رشد غیراپیتکسی (Hetero-Epitaxy Growth) HeEG: کلیات این روش مانند روش قبل است با این تفاوت که آرایه‌های نانوساختار مستقیماً روی زیرلایه نشسته و از جوانه استفاده نمی‌گردد.



شکل ۴: تولید آرایه‌های نانوساختار به روش الف- SARG ب- HoEG ج- HeEG

بیشتر بدانید:

روش‌های HoEG و HeEG بر پایه اپیتکسی مولکولی می‌باشند. اپیتکسی به فرآیند نشان دادن لایه‌ای کریستالی بر روی زیرلایه کریستالی گفته می‌شود. اگر جنس زیرلایه و لایه نشاندۀ شده یکسان باشند به آن اپیتکسی همگن و در غیر اینصورت به آن اپیتکسی ناهمگن می‌گویند.

۳-۴ - شیوه‌های حرارت‌دهی در روش هیدروترمال:

یکی از اصلی‌ترین شرایط محیطی واکنش، شیوه انرژی‌دهی به سیستم است. به طور معمول در روش هیدروترمال از کوره برای حرارت‌دهی به سیستم استفاده می‌شود. استفاده از کوره و انتقال حرارت رسانشی باعث ایجاد شیب دمایی زیاد در قسمت‌های مختلف محفظه واکنش، شرایط واکنش غیریکنواخت و در نتیجه تولید ذرات در دامنه ابعادی بسیار وسیعی می‌شود. از این رو امروزه از روش‌های دیگری نیز برای حرارت‌دهی یکنواخت‌تر استفاده می‌شود. از جمله این روش‌ها می‌توان به حرارت‌دهی به کمک امواج ماکرو و حرارت‌دهی به کمک میدان مغناطیسی اشاره کرد.



شکل ۵: شیوه‌های حرارت‌دهی جدید در روش هیدروترمال.

الف- میدان مغناطیسی (MFA) ب- امواج ماکرو (MA)

۴- نتیجه‌گیری

فناوری هیدروترمال روش قدرتمندی در تولید نانومواد به حساب می‌آید. بازدهی بالا و کنترل‌پذیری مطلوب و زیست‌سازگاری از جمله ویژگی‌های ممتاز این روش به حساب می‌آیند. با تغییر در شرایط واکنش و استفاده از محلول‌ها، افزودنی‌ها، قالب‌ها و زیرلایه‌های مناسب و همچنین با انرژی‌دهی مناسب به سیستم می‌توان دامنه وسیعی از نانوساختارها را با کیفیت و ابعاد مطلوب با این روش تولید کرد.

جدول 1: چکیده روش‌های مختلف تولید هیدروترمال

نام روش	عملیات قبل از هیدروترمال	حالت پیش‌ماده‌ها	دستکاری در واکنش	نوع محصولات
بدون افزودنی آلی - بدون قالب	RMP	کلوئیدها یا نانو کریستال‌های کوچک	نسبتا دشوار	نانوساختارهای نیمه‌هادی غیرآلی
	RBM	مواد توده	نسبتا آسان	نانوساختارهای اکسیدی یا هیدروکسیدی
	ISRS	محلول سازی	متوسط	نانوساختارهای اکسیدی، سلنیدها و تلوریدها
	DSSP	محلول سازی	متوسط	نانوساختارهای اکسیدی و سولفیدها
افزودنی کمکی				
با افزودنی آلی - بدون قالب	SA	سورفکتانت	مثال	نقش افزودنی‌ها
	BA	بیو مولکول	CTAB - PEG - ... ویتامین C - اوره - ...	
	ILA	مایع یونی	CxMimBr - [BMIM]Br - ...	عامل جذب / عامل اچ / عامل احیا / عامل خودارایی / منبع واکنش
	OAA	اسید آلی	اگزالیک اسید - اولریک اسید - ...	
	ASA	حلال الکی	متانول - اتانول - گلیکول - ...	
ورود قالب به سیستم				
با قالب	A & RT	قبل از واکنش	مثال قالب	
	A & SRT	قبل از واکنش	حذف قالب از سیستم	
	SA & SRT	تولید در حین واکنش		
	SA & RT	تولید در حین واکنش		
نقش زیرلایه				
SAR G	با زیرلایه	بستر (فویل فلزی) یکی از واکنش دهنده‌هاست		

هیدروترمال

رشد لایه کریستالی روی زیر لایه به طور همگن (جنس زیر لایه و واکنش دهنده یکی است).

رشد لایه کریستالی روی زیر لایه به طور ناهمگن (جنس زیر لایه و واکنش دهنده متفاوت است).

HoEG		
HeEG		

ویژگی‌ها

گرادیان دمایی تند - سرعت واکنش پائین - هسته‌زایی ناهمگن - توزیع اندازه ذرات گسترده

اندازه ذرات کوچکتر - زمان واکنش کوتاهتر - توزیع اندازه ذرات محدودتر

استفاده در تولید نانوذرات مغناطیسی - تاثیر در مورفولوژی و سرعت رشد نانوذرات مغناطیسی

Oven	انتقال حرارت رسانشی	شیوه حرارت دهی
MA	امواج ماکرو	
MFA	میدان مغناطیسی	

منابع

۱- "Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nano structures"; Weidong Shi, Shuyan Song and Hongjie Zhang

۲- "فرآیند هیدروترمال برای تولید مواد گذشته، حال و آینده"؛ محمدرضا لقمان استرسکی، دکتر مسعود صلواتی نیاسر

۳- "Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts"; QiuYang, ZhiyiLu, JunfengLiun, XiaodongLei, ZhengChang, Liang Luo, XiaomingSun

۴- "فرآیند هیدروترمال برای تولید مواد پیشرفته فناوری نانو"؛ جواد کریمی ثابت، سیروس قطبی، ابوعلی گلزاری