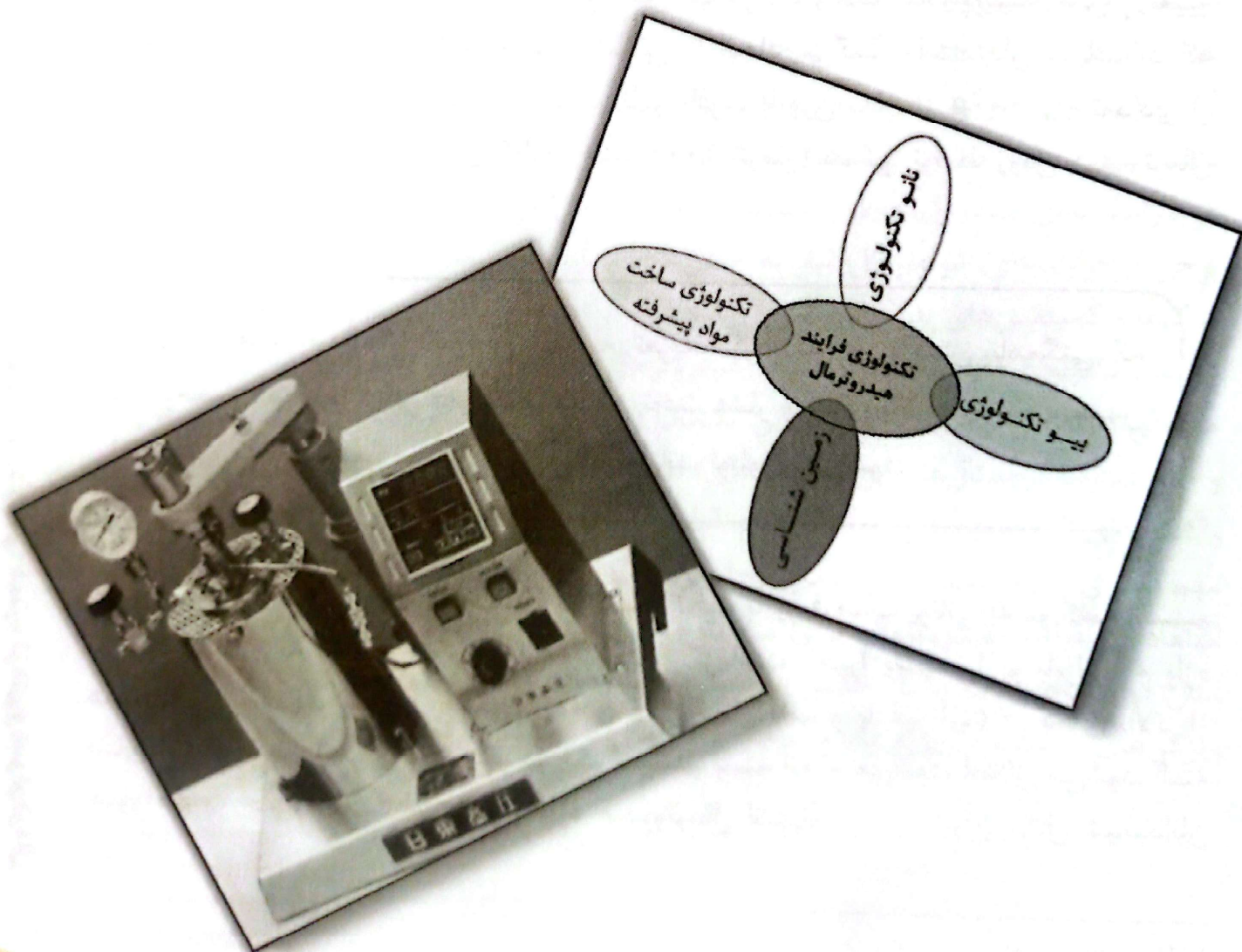


فصل چهارم:

روش هیدروترمال و سولوترمال

تکنیک هیدروترمال به عنوان یکی از مهم‌ترین ابزار در تولید مواد پیشرفته شناخته می‌شود. یکی از عمومی‌ترین مزیت‌های آن تولید مواد نانوساختار با کاربردهای گسترده در صنایع الکترونیک، اپتیک الکترونیک، کاتالیزورها، سرامیک‌ها، ذخیره‌کننده داده‌ها به صورت مغناطیسی، بیوداروها، بیوفوتونیک و غیره وجود دارد. تکنیک هیدروترمال نه فقط بر پخش ذرات و تولید نانوذرات بسیار همگن کمک می‌کند، بلکه یکی از تکنیک‌های مهم در تولید نانوهیبریدها و نانوکامپوزیت‌ها نیز است.

هیدرو به معنای آب و ترمال به معنای گرم است. فرایند هیدروترمال در واقع هر واکنش ناهمگنی که در حضور آب و یا دیگر حلال‌های معدنی تحت فشار و دمای بالا حل شده و سپس نوبلوری، ترکیبات جدید است. فرایند هیدروترمال جزیی از فرایندهای محلول است و به عنوان یکی از فرایندهای دوستدار محیط زیست شناخته می‌شود.^۱



۴-۱. مقدمه

تکنیک هیدروترمال^۱ به عنوان یکی از مهم‌ترین ابزار در تولید مواد پیشرفته می‌باشد. یکی از عمومی‌ترین مزیت‌های آن تولید مواد نانوساختار است که کاربردهای گسترده‌ای در صنایع الکترونیک، اپتیک الکترونیک، کاتالیزورها، سرامیک‌ها، ذخیره‌کننده‌ی داده‌ها به صورت مغناطیسی، بیوداروها، بیوفوتونیک و غیره دارد. تکنیک هیدروترمال نه فقط بر پخش ذرات و تولید نانوذرات بسیار همگن کمک می‌کند، بلکه یکی از تکنیک‌های مهم در تولید نانوهمبیریدها و نانوکامپوزیت‌ها نیز به شمار می‌رود. واژه هیدروترمال کاملاً از معنای زمین‌شناسی سرچشمه گرفته است. در ابتدا این واژه توسط زمین‌شناس بریتانیایی سر رودریک موریکسون^۲ (۱۸۷۱-۱۷۹۲) به کار برده شد. او توضیح داد که واکنش آب در دما و فشار بالا، پوسته زمین را تغییر می‌دهد و صخره‌ها و سنگ‌های معدنی متفاوتی را ایجاد می‌کند. دانشمندان دریافته‌اند که بزرگترین تک بلور تشکیل شده در طبیعت (بلور یاقوت با وزن بیش از ۱۰۰۰g) و تعدادی از تک بلورهای بزرگ دنیا (بلورهای کوارتز چند ۱۰۰۰ گرمی) همگی توسط روش هیدروترمال ساخته شده‌اند.

فرایند هیدروترمال را می‌توان اینگونه تعریف کرد که هر واکنش ناهمگنی که در حضور آب و یا دیگر حلال‌های معدنی تحت فشار و دمای بالا حل شده و سپس موادی که در شرایط معمولی نسبتاً نامحلول‌اند، نوبلوری می‌شود.

تعریف کلمه هیدروترمال بعد از چندین بار تغییر، تحت تأثیر فرهنگ یونانی به دو کلمه تقسیم می‌شود، هیدرو به معنای آب و ترمال به معنای گرماست. اخیراً یاشیمورا^۳ و بایراپ^۴ و واژه هیدروترمال را به هر واکنش همگنی که در حضور حلال (آب و یا غیر آب) در دمای بالاتر از دمای اتاق و فشار بالاتر از ۱ اتمسفر در یک سیستم بسته انجام می‌شود، اطلاق می‌شود. البته هنوز هم به حسب عادت استفاده از واژه هیدروترمال اشتباه می‌شود. برای مثال شیمیدانان

1- Hydrothermal
2- Roderick Murchison Sir
3- Yoshimura
4- Byrappa

استفاده از واژه سولوترمال^۱ را ارجح تر می‌دانند. واژه سولوترمال به هر واکنش شیمیایی در حضور یک حلال غیر آبی یا حلالی که در شرایط ابر بحرانی^۲ و یا نزدیک به آن انجام می‌شود، اطلاق می‌گردد. چندین واژه دیگر مشابه نیز وجود دارد، نظیر گلیکوترمال^۳، الکوثرمال^۴، آمونیونوترمال^۵ و بیشتر شیمیدانان برای بیشتر فرایندها مثل سنتز، استخراج، اصلاح، مطالعه تعادلات فازی و غیره، از ناحیه ابر بحرانی استفاده می‌کنند که آن‌ها ترجیح می‌دهند از واژه تکنولوژی سیال ابر بحرانی استفاده کنند. هر چند اگر تاریخچه تحقیقات هیدروترمال را بررسی کنیم از سیالات ابر بحرانی برای سنتز انواع بلورها و مواد معدنی در اواخر قرن نوزدهم و اوایل قرن بیستم استفاده می‌کردند. بنابراین اکثریت محققان امروزه عقیده دارند که فناوری سیال ابر بحرانی چیز جدیدی نیست و جزیی از تکنیک هیدروترمال است. بنابراین در این کتاب نیز از واژه‌ی هیدروترمال برای توضیح تمام واکنش‌های شیمیایی هتروژنی که در یک محیط بسته و در حضور هر نوع حلالی اعم از آب و یا غیر از آن انجام می‌پذیرد، به کار برده می‌شود.

در واقع می‌توان گفت که مهر و موم کردن حلال‌ها در اتوکلاو، سرنگ و غیره باعث می‌شود تا دمای حلال‌ها تا دمای بالاتر از دمای جوش آن افزایش یابد، که به دلیل افزایش فشار ناشی از افزایش دما در درون اتوکلاو است.

نقطه بحرانی آب در حدود ۳۷۴ درجه سانتی‌گراد و ۲۱۸ اتمسفر است. آب بالاتر از این دما و فشار، آب فوق بحرانی نامیده می‌شود. سیالات فوق بحرانی ویژگی‌های مایع و گاز را با هم دارند. سیالات فوق بحرانی ویسکوزیته بسیار بالایی دارند و نیز به راحتی ترکیبات شیمیایی که در شرایط عادی بسیار کم محلول هستند را در خود حل می‌کنند.

برخی از فرایندهای سولوترمال نیاز به حلال‌های فوق بحرانی دارند. اگرچه حلالیت و فعالیت نمک‌ها و کمپلکس‌های بدون قرارگیری حلال در شرایط فوق بحرانی نیز افزایش می‌یابد.

در بین تکنولوژی‌های مختلف، تکنیک هیدروترمال جایگاه ویژه‌ای نسبت به سایر تکنیک‌های معمولی دارد. می‌توان با استفاده از این تکنیک فرایندهای مانند ساخت بلورهای بسیار کوچک و خالص، تک کریستال‌های بزرگ و توده‌ای، تغییرات، تجزیه، آبگیری، استخراج، تعادلات فازی، واکنش‌های الکتروشیمیایی، ساخت مواد، احیا، فلزات، عمل آوری^۶، خوردگی و نیز واکنش‌های مهم دیگری را در محیط هیدروترمال انجام داد.

استفاده از فرایند هیدروترمال برای ساخت مواد پیشرفته، مزیت‌های بسیاری دارد و به طور مثال تهیه محصولات بسیار خالص و همگن با بلورهای متقارن، تهیه ترکیبات نیمه پایدار با ویژگی‌های بی‌نظیر و توزیع اندازه بسیار کم، دمای هم‌جوشی^۷ کمتر، تهیه محدوده وسیعی از

1- Solvothermal

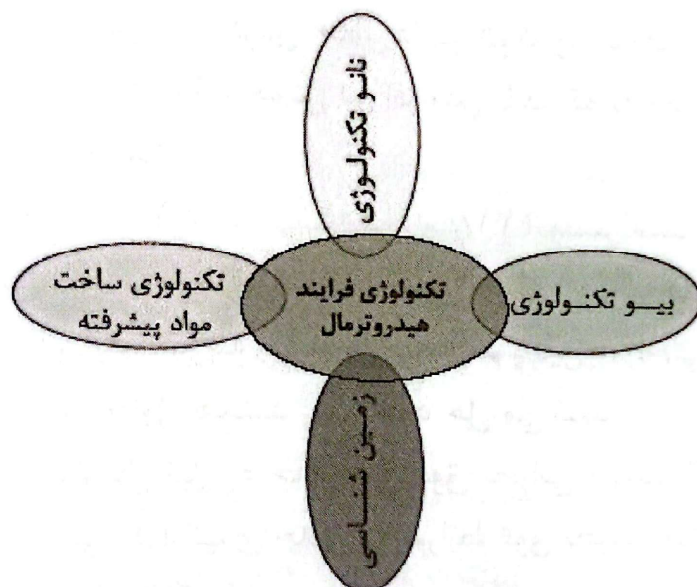
2- Supercritical

3- Gliycothermal

4- Alcothermal

5- Ammonothermal

ترکیبات شیمیایی، انجام فرایندهای تک مرحله‌ای، تهیه نانوذرات و مواد زیر میکرونی با توزیع اندازه بسیار کم سرعت واکنش سریع، زمان اقامت کم و رشد بلورهای با اشکال مختلف، رشد بلورها با حلالیت کم و یا بسیار کم و بسیاری دیگر از کاربردها. در قرن بیست و یکم استفاده از فناوری هیدروترمال فقط محدود به رشد بلورها و تصفیه فلزات نمی‌شود بلکه به چندین شاخه تبدیل شده است. بنابراین، این فناوری دیدگاه متفاوتی پیدا کرده است. امروزه این روش به کمک تکنیک‌های امواج میکرو، اولتراسونیک، مکانیکی و واکنش‌های شیمیایی انجام می‌شود. که از نظر آزمایشگاهی حداقل به سه تا چهار دسته مهم که از نظر اقتصادی مهم‌ترند، کاهش می‌یابد. با افزایش تقاضا برای کامپوزیت‌های نانوساختار، تکنیک جدید هیدروترمال یک روش بی‌نظیری برای نشست ترکیبات مختلف بر روی فلزات، پلیمرها و سرامیک‌ها و نیز ساخت پودرها یا تنه‌های سرامیکی بزرگ، است.

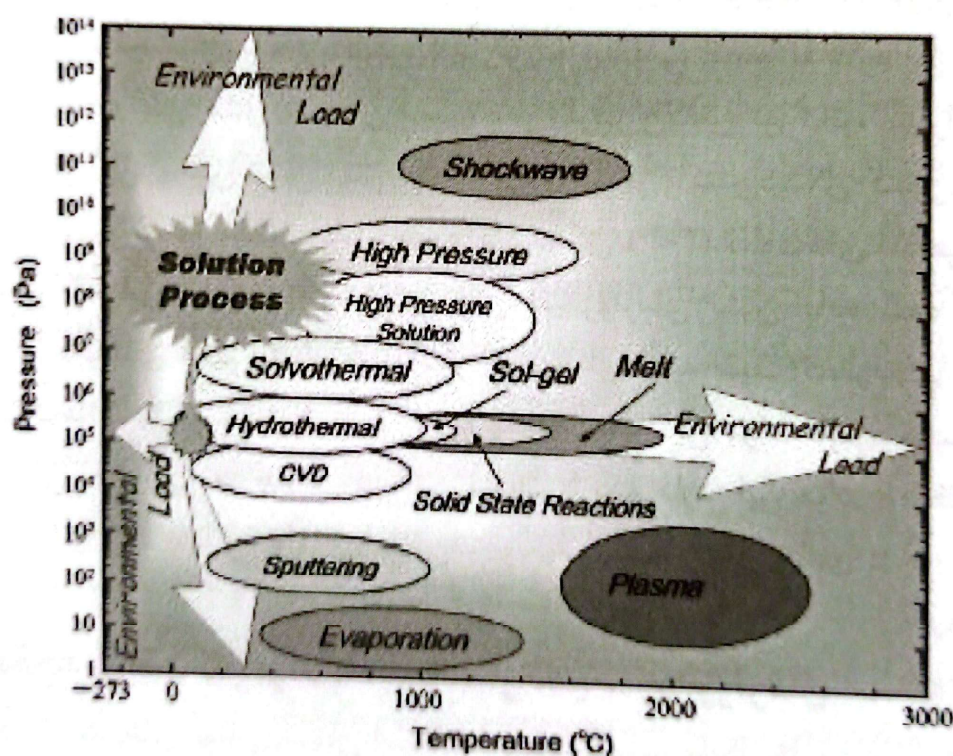


شکل ۴-۱. تکنولوژی هیدروترمال در قرن بیست و یکم

به هر حال، تکنولوژی هیدروترمال در قرن بیست و یکم با نگاهی جدید بررسی می‌شود. این نکته در شکل (۴-۱) نشان داده شده است. در این تصویر به تکنولوژی‌های مهمی نظیر زمین‌شناسی، بیوتکنولوژی، نانوتکنولوژی و تکنولوژی مواد پیشرفته اشاره شده است. بنابراین فرایند هیدروترمال برای تهیه مواد پیشرفته به صورت یک موضوع بین رشته‌ای است که به طور عمومی توسط فیزیکدانان، شیمیدانان، هیدرومتالورژیست‌ها، مهندسان بیولوژیست‌ها و دیگر علوم مختلف به کار برده می‌شود.

فرایند هیدروترمال جزئی از فرایندهای محلول است. شکل (۴-۲) نمودار فشار - دما (PT) در تکنیک‌های مختلف تهیه مواد را نشان می‌دهد که بر طبق آن روش هیدروترمال در ساخت مواد پیشرفته، به عنوان یک روش شیمی سبز^۱ طبقه‌بندی می‌شود. ساخت نانومواد با استفاده از

تکنیک هیدروترمال مزیت‌های زیادی دارد، زیرا مواد در حلال قوی، در یک سیستم بسته به خوبی پخش می‌شود. اگر نانومواد به عنوان مواد بنیادی استفاده شود، باید بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها کنترل بسیار زیادی شود. کاهش اندازه ذرات خواص شیمیایی و مکانیکی و فیزیکی آن‌ها تغییر بسیار زیادی می‌کند. به عنوان مثال افزایش استحکام کششی، افزایش پخش، گرمای ویژه‌ی بیشتر، مقاومت الکتریکی بالاتر و غیره که به دلیل اثرات کوانتومی ذرات در اندازه‌های بسیار کم است. تکنیک هیدروترمال، تکنولوژی آب فوق بحرانی (SCW)^۱ و یا تکنولوژی سیال فوق بحرانی (SCF)^۲ را نیز در برمی‌گیرد. در تکنیک آب فوق بحرانی، آب به عنوان حلال در سیستم استفاده می‌شود. در حالی که در تکنیک سیال فوق بحرانی حلال‌هایی مانند CO_2 و سایر حلال‌های آلی استفاده می‌شود. زیرا این حلال‌ها فشار و دمای بحرانی پایین‌تر از آب دارند. در نتیجه تهیه مواد در شرایط فشار و دمای پایین‌تری انجام می‌شود. بنابراین شیمی‌دانان واژه شیمی سبز را برای تهیه مواد با استفاده از تکنیک سیال فوق بحرانی به کار می‌برند.

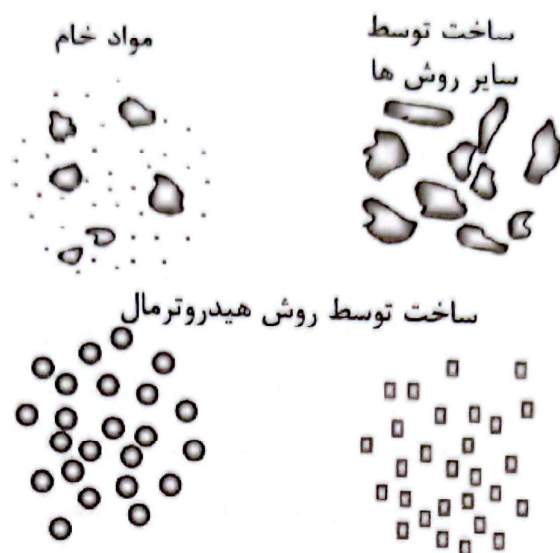


شکل ۴-۲. نمودار فشار - دمای تکنیک‌های مختلف ساخت مواد

در تکنیک‌های SCW و SCF سرعت واکنش و نیز تعادلات تغییر می‌کند. هر چه سرعت واکنش بیشتر باشد، اندازه‌ی ذرات کوچکتر می‌شود. در نتیجه این روش‌ها واکنش‌های واسطه عالی برای تهیه هیدروترمال نانوذرات است. تغییر سرعت در این واکنش‌ها از طریق تغییر ثابت دی الکتریک و چگالی حلال به دلیل فشار و دمای محیط صورت می‌گیرد.

1- Supercritical Water

2- Supercritical Fluid Technology



شکل ۴-۳. تفاوت ذرات تشکیل شده توسط روش هیدروترمال و روش های متداول دیگر

تکنیک هیدروترمال برای تهیه ذرات بسیار ریز با خلوص زیاد، کیفیت بالا، توزیع اندازه ذرات کم، شکل کنترل شده و عیوب کریستالی کم، گزینه مناسبی است. به علاوه این روش بسیار انعطاف پذیر است. به طور مثال می توان استفاده از ظرف واکنش بزرگتر، کنترل هسته زایی بهتر، دوری از آلودگی، پخش شدن بهتر ذرات، سرعت بالاتر واکنش، شکل کنترل شده ی بهتر و دمای واکنش پایین تر در حضور حلال اشاره کرد. شکل (۴-۳) تفاوت های اساسی محصولات بدست آمده از آسیاب ها یا تفجوشی و روش هیدروترمال نشان داده شده است. روش هیدروترمال در دهه های اخیر یک روش بسیار خوب برای تهیه طیف گسترده ای از نانومواد از میکروالکترونیک ها تا میکروسرامیک ها و کامپوزیت ها است. این مواد کاربرد بسیار زیادی در تجارت و زندگی اجتماعی ما حداقل در قرن بیست و یکم دارد. این مواد در تکنولوژی نیمه هادی ها، تکنولوژی اطلاعات و بیولوژی سلولی - مولکولی اثرات بسیار زیادی دارد.

۴-۲. تاریخچه ساخت نانومواد با استفاده از تکنیک هیدروترمال

نانوذرات طلا از زمان های یونان باستان استفاده می شده است. مایکل فارادی^۱ اولین دانشمندی بود که به طور جدی آزمایش بر روی نانوذرات طلا را در سال های ۱۸۵۰ شروع کرد. این نانوذرات امروزه به دلیل خواص الکتریکی و نوری منحصر به فردشان مورد توجه قرار گرفته اند. به طور مشابه تاریخچه ساخت نانوذرات توسط روش هیدروترمال بسیار جالب می باشد. در سال ۱۸۴۵، اسکافثال^۲ نانوذرات کوارتز را با استفاده از رسوب گذاری سالیسیک اسید تهیه کرد. به طور جدی واکنش های هیدروترمال از سال ۱۸۴۰ تا اوایل سال ۱۹۰۰ انجام می شد. این روش ذرات بسیار کوچکی را تولید می کرد که به دلیل ناتوانی در بررسی آن ها و نبود

1- Michel Faraday

2- Schafthaul

میکروسکوپ‌های الکترونی پیشرفته، روش ذکر شده کنار گذاشته شد و بنابراین تحقیقات، بیشتر بر روی تهیه بلورهای بزرگ و توده‌ای و یا مواد در مقیاس بزرگ متمرکز شد.

قبل از تکنیک اشعه ایکس از تکنیک‌های شیمیایی جهت شناسایی مواد استفاده شده است. بعد از سال ۱۹۲۰ به تدریج، بعد از کاربرد اشعه ایکس برای مطالعه بلورها، محققان از این تکنیک برای مطالعه الگوهای پراش (DP)^۱ محصولات بدست آمده، استفاده کردند. قبلاً آزمایشات دارای نواقصی بود از جمله اینکه حلالیت مواد برای رشد بلورها مناسب نبود. گریگو اسپزا^۲ در سال ۱۹۰۰ نتوانست از تکنیک هیدروترمال در تهیه بلورهای توده‌ای استفاده مناسبی ببرد و محصولات آن به طور عمده به صورت ذرات بسیار ریز بود. موری^۳ در تحقیقات خود عنوان کرد که در آزمایشات هیدروترمال، حتی پس از گذشت ۳ تا ۶ ماه از شروع آزمایش، حالت تعادل فازي به وجود نمی‌آید و در پایان محصولات بسیار ریز با حالت‌های غیر مشخص بدست می‌آید. البته آزمایشات او بسیار ساده و ابتدایی بود، به طوری که نواقص بسیاری داشت. به تدریج از سال‌های ۱۹۲۰ تا اواخر سال‌های ۱۹۵۰ محصولات بدست آمده با بلورهای بسیار ریز، بررسی می‌شدند. در این مدت انواع مختلفی از فسفات‌ها، سیلیکات‌ها، ژرمینات‌ها، سولفات‌ها، کربنات‌ها، اکسیدها و حتی موادی که در طبیعت وجود نداشت، تهیه شدند.

در سال‌های ۱۹۷۰ تعدادی از تحقیقات هیدروترمال با استفاده از اتوکلاوهای^۴ دما و فشار بسیار بالا انجام می‌شد. اگرچه این شرایط برای فرایندهای رشد درجا نامناسب بود، اما امروزه یکی از مهم‌ترین جنبه‌های تکنولوژی هیدروترمال است. ترکیب راکتورهای هیدروترمال پیشرفته با تکنیک‌های آنالیز پیشرفته‌ای مثل FT-IR, HRSEM, Laser Raman و غیره برای مشاهده-ی هسته‌سازی و فرایندهای در جای مواد استفاده می‌شود و با اختراع دستگاه SEM با قدرت تفکیک بالا، محققان در زمینه هیدروترمال، به راحتی محصولات بسیار ریز بدست آمده از فرایندهای هیدروترمال را بررسی کردند. این محققان از سال‌های ۱۹۹۰ تحقیقات خود را بر روی ذرات بسیار ریز بدست آمده از این فرایند، با کنترل شکل و اندازه ذرات از سر گرفتند. در طی این سال‌ها مواد سرامیکی پیشرفته‌ای تهیه شدند و در دو دهه اخیر مواد با اندازه زیر میکرون به مواد با اندازه‌ی نانومتر بهبود یافتند. امروزه محققان در تلاش برای فهمیدن فرایند رشد و کنترل فرایندهایی‌اند که خصوصیات ویژه‌ای به نانومواد می‌دهد. بنابراین بین تکنولوژی هیدروترمال و نانوتکنولوژی پیوند دیرینه‌ای وجود دارد.

پیشرفت‌های اخیر در زمینه شیمی محلول، از طریق اصول ترمودینامیک و سینتیک و نیز انرژی‌های شیمیایی، دیدگاه جدیدی را برای تولید مواد به روش هیدروترمال ایجاد کرده است. برای مثال موادی که در قدیم تحت شرایط سخت دما و فشار تهیه می‌شدند، امروز تحت شرایط با دما و فشار بسیار کمتر تهیه می‌شوند. جدول (۴-۱) مقایسه‌ای بین شرایط هیدروترمال در

1- Diffraction Patterns

2- Giorgio spezia

3- Morey

4- Autoclave

گذشته و امروز است. بنابراین پیشرفت‌ها در زمینه تهیه مواد در شرایط دما و فشار پایین‌تر باعث افزایش سرعت تهیه آن‌ها می‌شود و نیز بر روی سرعت پیشرفت نانوتکنولوژی در قرن بیست و یکم تأثیر بسزایی دارد.

جدول ۴-۱. مقایسه‌ای بین شرایط هیدروترمال در گذشته و امروز

ترکیب	گذشته	امروز
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$T = 500-700\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 500-1500\text{ bars}$	$T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ $P \leq 100\text{ bars}$
$\text{Li}_3\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$	$T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 1000\text{ bars}$	$T = 240\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 30\text{ bars}$
$\text{NaR}(\text{WO}_4)_2$; $R = \text{La, Ce, Nd}$	$T = 700-900\text{ }^\circ\text{C}$ $P = 2000-3000\text{ bars}$	$T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ $P \leq 100\text{ bars}$
$R:\text{MVO}_4$, $R = \text{Nd, Eu, Tm}$ $M = \text{Y, Gd}$	$M.P > 1800\text{ }^\circ\text{C}$	$T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ $P \leq 30\text{ bars}$
LaPO_4	Synthesized at $> 1200\text{ }^\circ\text{C}$	$T < 120\text{ }^\circ\text{C}$ $P < 40\text{ bars}$

نگاهی دوباره به جدول (۴-۱) می‌توان دریافت که تکنولوژی هیدروترمال به سمت تکنولوژی سبز (دوستدار محیط زیست) پیش می‌رود. این تکنولوژی به دلیل صرف انرژی کمتر و ضایعات جامد، مایع و یا گاز کمتر که نیاز به بازیافت مجدد آن‌ها نیست و نیز تولید مواد بی‌خطر، گزینش‌پذیری بالا، تهیه مواد در سیستم بسته و غیره، می‌تواند یک فناوری دوستدار محیط زیست یا فناوری سبز^۱ برای انسان پیشرفته در آینده و حال شمرده شود. موضوع مهم تکنولوژی در قرن بیست و یکم تعادل محیط زیست و منابع و انرژی است.

۴-۳. وسایل مورد نیاز ساخت نانومواد به روش هیدروترمال

ساخت مواد تحت شرایط هیدروترمال به ظرفی با تحمل فشار بالا که درون آن حلالی بسیار خوردنده در دما و فشار بالا نیاز دارد. در آزمایشات هیدروترمال باید آزمایشات به طور روزانه تحت شرایط فشار و دمایی بالا انجام شود، که اغلب با مشکلاتی روبرو است. این مشکلات به دو دسته متفرقه و عمومی تقسیم می‌شود که مشکلات عمومی مثل طراحی، ساخت و آنالیز مواد است. طراحی یک وسیله هیدروترمال ایده‌آل یا مناسب مثل اتوکلاو، راکتور، سرنگ فشار و یا بمب فشار بالا مشکل و یا شاید غیرممکن باشد زیرا هر پروژه و کار تحقیقاتی شرایط متفاوتی دارد. به هر حال ویژگی‌های یک اتوکلاو ایده‌آل برای فرایند هیدروترمال به صورت زیر است:

۱. بی‌اثر بودن نسبت به معرف‌های اکسیداسیون، اسیدها و بازها
۲. مجموعه‌ای ساده با به کارگیری راحت و آسان

۳. طول مناسب برای بدست آوردن گرادیان دمایی مناسب
۴. گنجایش نامحدود برای محدودی دمایی و فشاری مورد نیاز
۵. استحکام کافی برای ایجاد دما و فشار بالا در مدت زمان طولانی تا در مدت آزمایش هیچ خطری محقق را تهدید نکند.

به یاد داشته باشید که با توجه به مطالب بالا برای ساخت اتوکلاو باید از یک استوانه شیشه ضخیم، یک لایه کوارتز ضخیم و آلیاژ بسیار مقاوم مثل سری ۳۰۰ (Austenitic)، فولاد ضدزنگ، آلیاژهای با پایه کبالت، آهن و نیکل، تیتانیوم و آلیاژهای آن، استفاده شود. اما این نکات در تمام راکتورها و اتوکلاوها رعایت نمی‌شود و محققان وابسته به نوع واکنش خود از اتوکلاوهای مختلفی استفاده می‌کنند. مهم‌ترین پارامتر موردنظر برای انتخاب یک راکتور مناسب شرایط فشار و دمایی آزمایش و مقاومت راکتور نسبت به حلال مورد استفاده در فشار و دمایی آزمایش است. اگر آزمایش به طور مستقیم در سرنگ فشار انجام شود، مهم‌ترین فاکتور در انتخاب راکتور مناسب مقاومت در برابر خوردگی است. واکنشگرها در هر نوع راکتور واکنش انجام نمی‌دهند. به عنوان مثال رشد کوارتز در راکتورهای استیل با درصد کربن کم انجام می‌شود. مقدار کم کربن باعث مقاومت در برابر خوردگی در سیستم‌های شامل سیلیکا و NaOH می‌شود. این مقاومت به دلیل تشکیل لایه نامحلول NaFe - سیلیکات بر روی راکتور می‌شود این لایه، لایه محافظتی در برابر خوردگی است.

برای فرایندهایی که از محلول آبی فسفریک اسید با غلظت زیاد و یا متوسط و یا سایر مواد با خوردگی زیاد مثل pH بالا استفاده می‌شود باید راکتور پوششی از تفلون، پلاتین، طلا، نقره و یا سایر مواد با مقاومت خوردگی بالا، داشته باشد. بنابراین مقاومت خوردگی هر فلز تحت شرایط هیدروترمال بسیار مهم است. برای مثال، توربین‌های انرژی که با آب جوشان با $pH > 7$ کار می‌کنند خوردگی کمتری نسبت به آب اسیدی دارند. عموماً در فرایندهای هیدروترمال برای ساخت نانومواد از راکتورهای زیر استفاده می‌شود:

- ۱- اتوکلاوهای معمولی
- ۲- نوع Morey (پهن و بشقاب مانند و مهر و موم شده)
- ۳- راکتورهای چرخان
- ۴- مخروط سربسته نوع Tuttle-Roy
- ۵- اتوکلاوهای TZM
- ۶- راکتورهای حمامی شکل
- ۷- راکتورهای جریانی
- ۸- راکتورهای هیدروترمال با امواج میکرو
- ۹- هیدروترمال - مکانوشیمیایی
- ۱۰- اتوکلاوهای پیستونی استوانه‌ای شکل
- ۱۱- ابزار قرص مانند

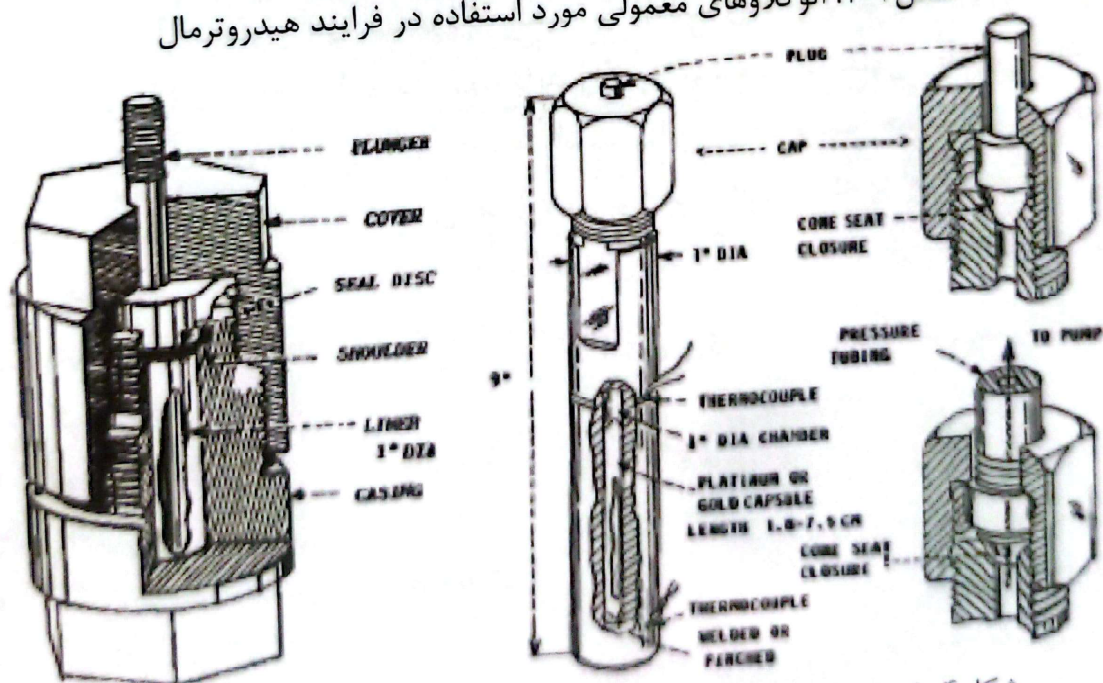
۱۲-سندان معمولی

۱۳-سندان از جنس الماس

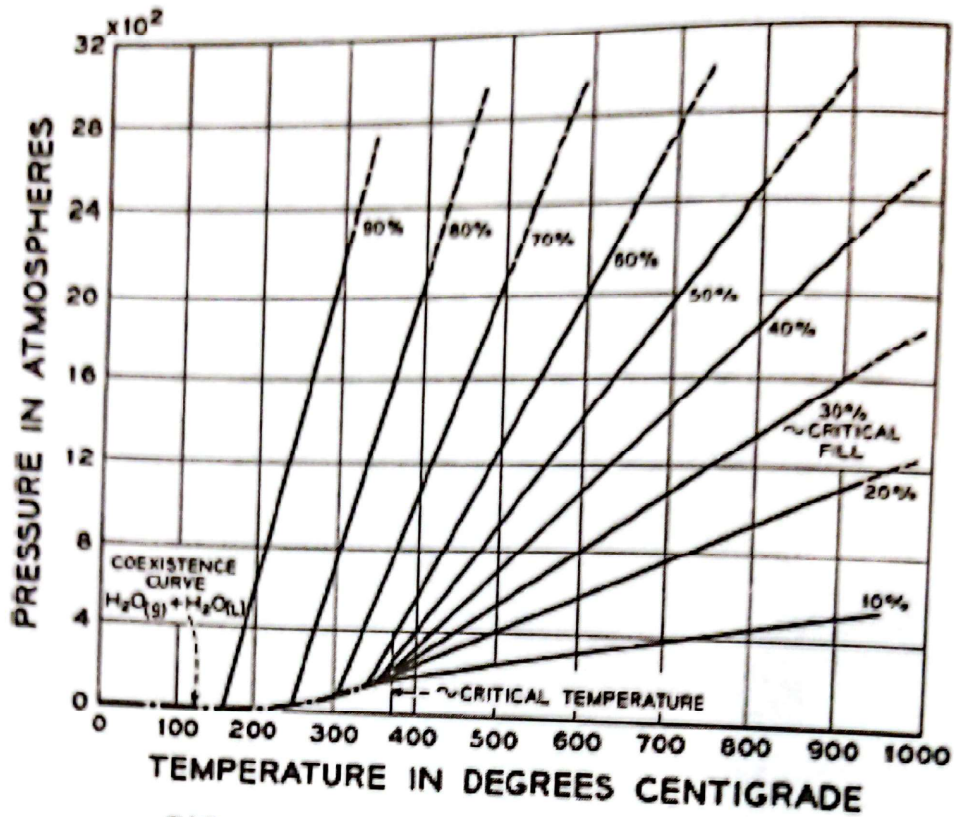
تصاویر (۴-۴) و (۵-۴) اتوکلاوهای معمولی، Morey Bridgman بهینه شده و Tuttle-Roy نشان داده شده است. در بیشتر این اتوکلاوها می‌توان مستقیماً فشار را با استفاده از فشارسنج‌های تعبیه شده روی آن و یا توسط روابط PVT آب که توسط کندی^۱ تهیه شده، بدست آورد. شکل (۶-۴) روابط PVT در سیستم آب - SiO_2 را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۴. اتوکلاوهای معمولی مورد استفاده در فرایند هیدروترمال



شکل ۵-۴. راست) اتوکلاو Morey Bridgman و چپ) Tuttle-Roy



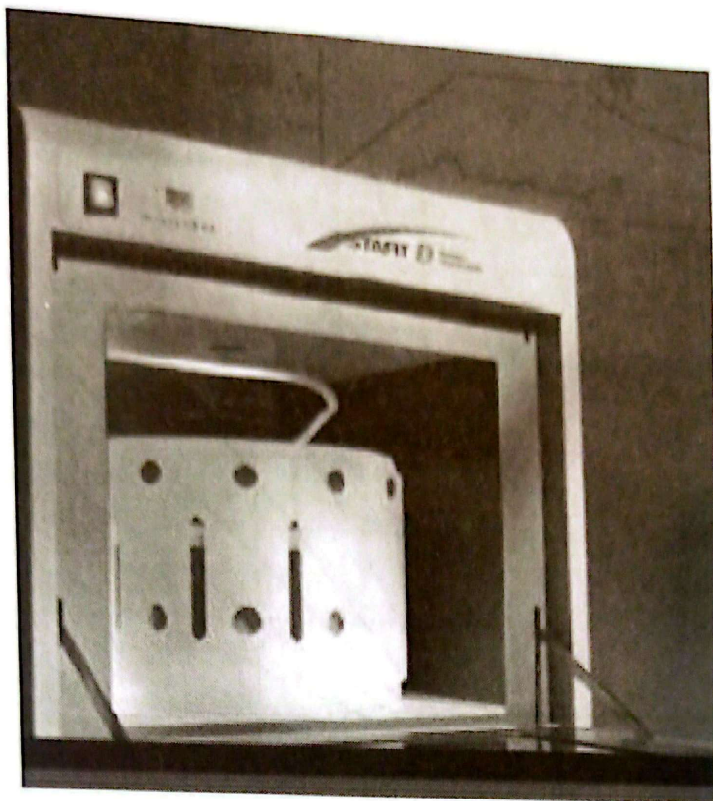
شکل ۴-۶. نمودار PVT در سیستم آب - SiO_2

این راکتورها کاربردهای مختلفی دارد. به عنوان مثال برای تولید مواد، رشد بلورها، مطالعه تعادلات فازی، اصلاح شرایط هیدروترمال، احیاء مواد و غیره استفاده شود. چندین راکتور با طراحی جدید در دسترس است که توانایی چرخش دارند. شکل (۴-۷) یک نمونه از راکتورهای چرخان است. این راکتورها می‌توانند در سرعت‌های مختلف بچرخند، همچنین می‌توان از اتمسفر بی‌اثر نیز استفاده کرد.

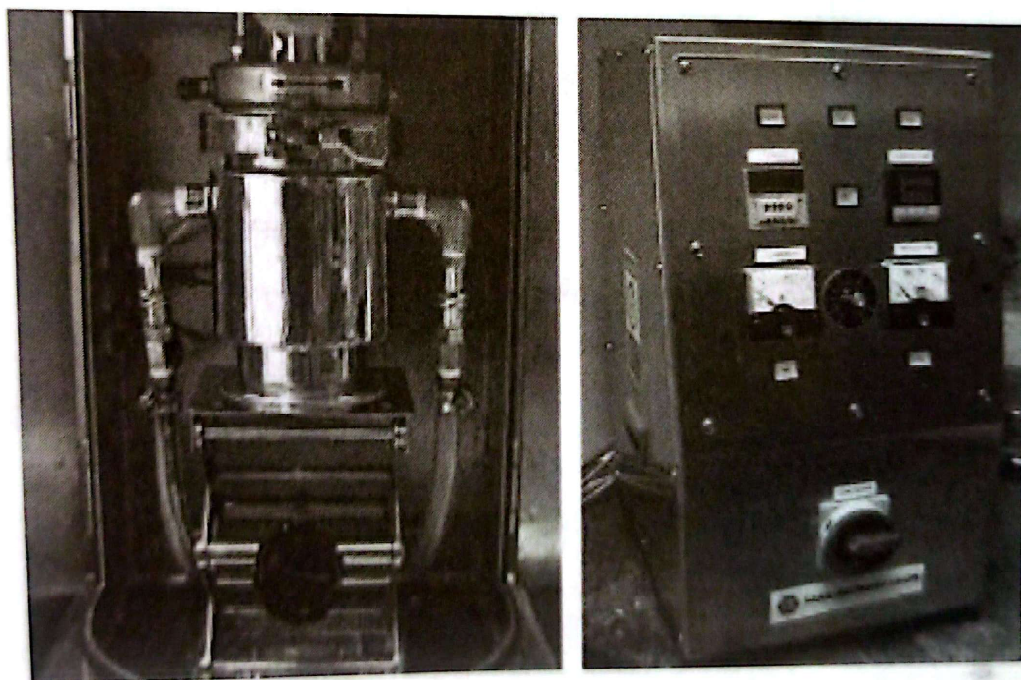


شکل ۴-۷. اتوکلاو چرخان

تصاویر (۴-۸) تا (۴-۹) مربوط به چهار نوع راکتور مخصوص است که بیشتر برای تهیه مواد به صورت آزمایشگاهی و یا در مقادیر کم استفاده می‌شود.

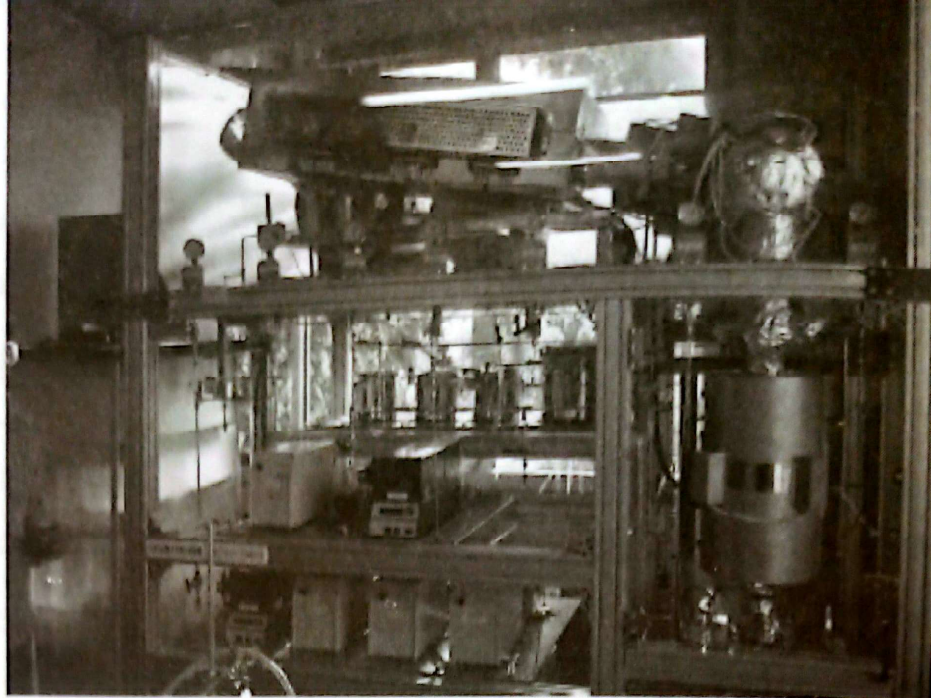


شکل ۴-۸. اتوکلاو تجاری همراه با راکتور مایکروویو

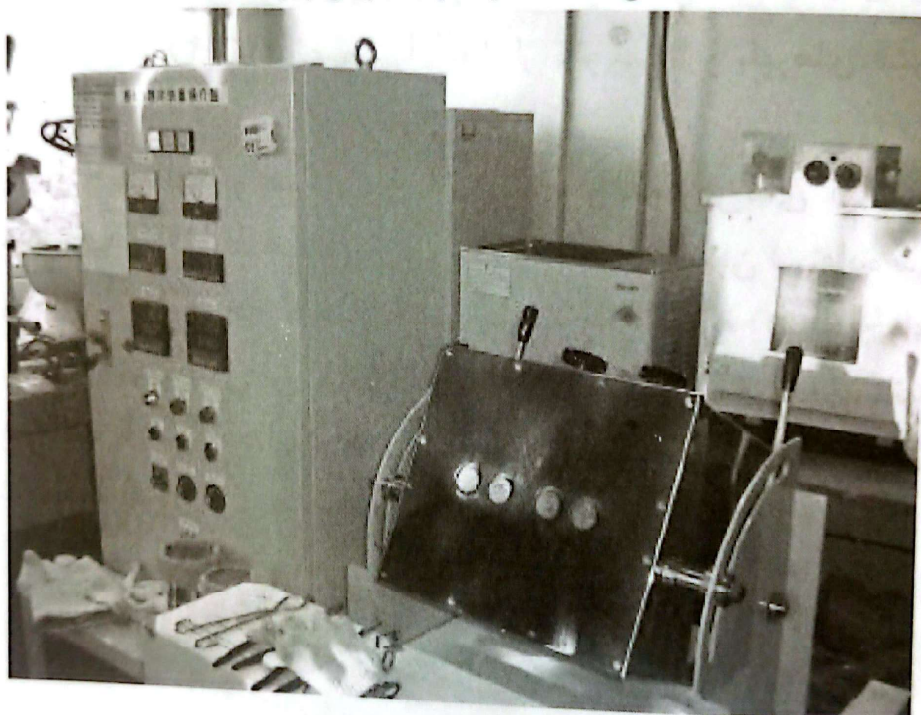


شکل ۴-۹. اتوکلاو تجاری همراه با راکتور مکانیکی - هیدروترمال (MICROS:MIC-0, Japan)

به دلیل نوع مواد درون اتوکلاو، که معمولاً محلول‌های اسیدی و یا قلیایی در دماهای بالا است، می‌تواند در صورت انفجار جان آزمایشگر را تهدید کند. بنابراین باید راکتورها به جهت کالیبره کردن فشار مخازن، دارای دیسک‌های فشارشکن باشد چنین دیسک‌های فشارشکنی برای محدوده متفاوتی از فشارها وجود دارد.



شکل ۴-۱۰. اتوکلاو با جریان پیوسته



شکل ۴-۱۱. اتوکلاو با جریان ناپیوسته

۴-۴. ساخت نانومواد به روش هیدروترمال

صدها نانوماده وجود دارد که توسط تکنیک هیدروترمال تهیه شده‌اند. در رابطه با این مواد، بیش از ۸۰۰۰ مقاله با موضوعات مختلف در طی ۸ سال اخیر به چاپ رسیده است. افزایش تقاضا برای تولید نانومواد باعث شده است، تا فرایند هیدروترمال برای تولید این مواد جوابگو نباشد. در نتیجه فقط قسمتی از نانومواد توسط این روش ساخته می‌شود.

۴-۴-۱. نانومواد فلزی

در سال‌های اخیر فلزات نجیب (Au, Ag, Pt و غیره) فلزات مغناطیسی (Co, Ni و Fe)، آلیاژهای فلزی (FePt, CoPt) و چند لایه‌ای (Cu/Co, Co/Pt) مورد توجه محققان و

پژوهشگران قرار گرفته است. این مواد کاربردهای زیادی دارند که به دلیل خواص الکترونیکی، مغناطیسی، نوری و خواص گرمایی و کاتالیزوری منحصر به فرد آنهاست. خواص ذاتی نانوذرات فلزات نجیب به شکل و ساختار آنها بسیار وابسته است. ساخت و مطالعه این فلزات به منظور مطالعه بنیادی فرایند کنترل شده رشد بلورها، بسیار مشکل است. بسیاری از نانوساختارهای آلیاژهای فلزی و چند لایه‌ها تحت شرایط بسیار دورتر از حالت تعادلی تشکیل می‌شود. اغلب این فلزات، آلیاژها و یا چند لایه‌ای‌ها، اشکال ناهمسانگرد ایجاد می‌کنند که خواص بسیار جالبی دارد. برای ساخت این نانوذرات هم از تکنیک هیدروترمال و هم از تکنیک هیدروترمال با آب فوق بحرانی استفاده می‌شود.

زو^۱ و همکارانش سنتز نانوساختارهای دندیریم^۲های نقره را با استفاده از نانولوله‌های نیکل، از روش هیدروترمال گزارش کرده است. نانولوله‌های نیکل به عنوان عامل کاهنده استفاده می‌شود. شکل نانولوله‌های نیکل بر روی شکل نانوساختارهای شبه دندیریم‌های نقره موثر است. وقتی از سورفکتانت PVP استفاده می‌شود، نانوساختارها به ذرات توده‌ای و یا به هم فشرده تبدیل می‌شود. شکل (۴-۱۲) و (۴-۱۳) تصاویر TEM از نانوبلورها و بلورهای فشرده نقره را نشان می‌دهد.

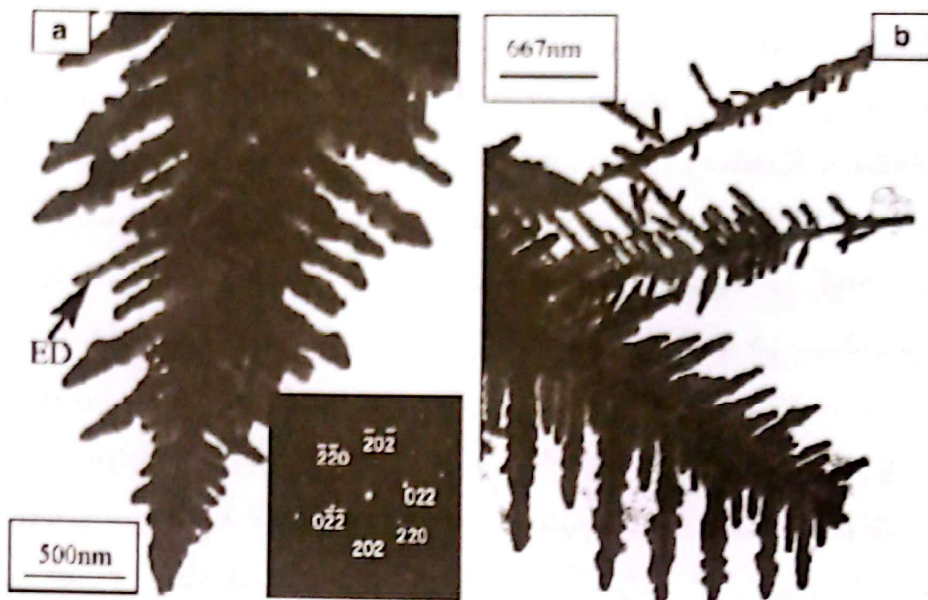
گزای^۳ و همکارانش و نیز لیو^۴ و همکارانش، نانومیلها و نانوقرص‌های کبالت در حضور و عدم حضور سورفکتانت تهیه کرده‌اند. هنگامی که از یک میکروامولسیون استفاده می‌شود، نانومیله‌های کبالت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد ساختار هگزاگونال (hcp) خواهند داشت. قطر متوسط ذرات ۱۰ نانومتر و طول آن ۲۶۰ نانومتر است. به صورت مشابهی، نانوقرص‌های کبالت در حضور سورفکتانت با استفاده از فرایند هیدروترمال در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۲۰ ساعت توسط گروه گزای بدست آمده است.

1- Zhu

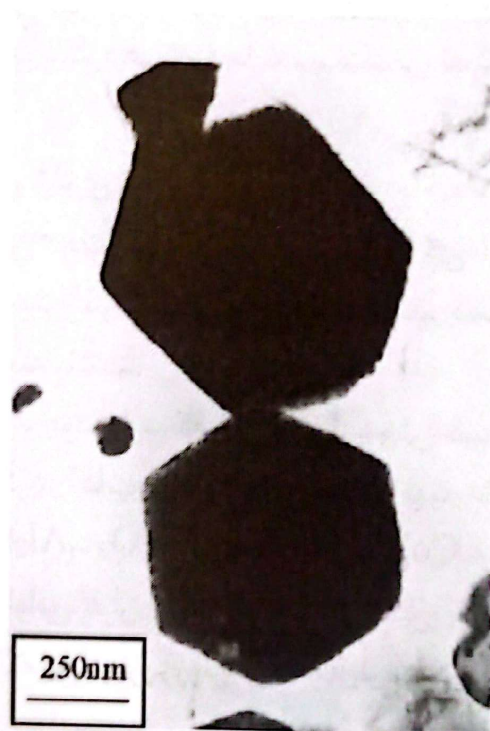
2- Dendritic nanostructures

3- Xie

4- Liu



شکل ۴-۱۲. تصاویر TEM دندریت های نقره



شکل ۴-۱۳. تصاویر TEM بلورهای نقره با افزودن PVP به محیط واکنش

لیو و همکارانش از یک سورفکتانت - کمپلکس برای تهیه نانوقرص های نیکل فرومغناطیس با شرایط هیدروترمال ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت استفاده کردند. این نانوقرص ها خواص فرومغناطیس قابل ملاحظه ای دارند. فاکتور کلیدی برای تهیه این نانوقرص ها تهیه پیش ماده کمپلکس نیکل $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)^{2-}$ در حضور سورفکتانت SDBS است. در این واکنش از عامل کاهنده NaH_2PO_2 استفاده می شود. چنین دیدگاهی برای ساخت نانوقرص های چندین فلز واسطه و آلیاژهای آنها استفاده می شود.

نیو^۱ و همکارانش نانوبلورهای آلیاژ Ni-Cu را در دماهای پایین در شرایط هیدروترمال ساخت کرده‌اند. نانوالیازهای فلزی مثل CuNi, AgPd, AuPt را می‌توان در ساخت وسایل الکترونیکی در مقیاس کوچک به کار برد. این محققان سعی کرده‌اند تا با استفاده از یک عامل پلیمر - سورفکتانت، نانوالیاز Cu-Ni را در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد بدست آورند. قطر متوسط این ذرات در حدود ۱۲nm است. مهم‌ترین فاکتور در تهیه این گونه نانوالیازها، کاهش هم‌زمان Ni و Cu است. این کار باعث می‌شود، اتم‌های متفاوت در شبکه بلور یکدیگر نفوذ کنند و آلیاژ همگنی را ایجاد می‌کند.

در سال‌های اخیر شرایط فوق بحرانی باعث بهبود واکنش‌های تهیه نانوذرات Ag, Au, Pd, In, Pt, Si, Ge, Cu و غیره شده است این پیشرفت باعث شده تا ساخت نانوذرات با سرعت بیشتر و زمان اقامت^۲ کمتری انجام شود. چندین گزارش تحت شرایط SCW گزارش شده است. به طور مشابه، می‌توان فیلم‌های نازکی از Cu, Ni, Ag, Au, Pt, Pd, Rh و غیره را بر روی صفحاتی از سیلیکون نشانند. این مواد در میکروالکترونیک‌ها و وسایل ذخیره داده‌ها استفاده می‌شود. این آزمایش مشابه پوشش‌دهی صفحات سیلیکونی توسط نانوبلورهای کربنی است.

۴-۲. نانو اکسیدهای فلزی

امروزه تهیه اکسیدهای فلزی تحت شرایط هیدروترمال، یکی از مهم‌ترین روش‌های تهیه این مواد است. چرا که در این روش ذرات بسیار جدا از هم‌اند. همچنین می‌توان کنترل خوبی بر روی اندازه و شکل ذرات داشته باشیم.

هزاران تحقیق در این زمینه وجود دارد که می‌توان از روش هیدروترمال و یا SCW برای تهیه اکسیدهای فلزی استفاده کرد. اغلب اکسیدهای فلزی تهیه شده عبارتند از: ZnO, TiO₂, CeO₂, ZrO₂, CuO, Al₂O₃, Dy₂O₃, In₂O₃, Co₃O₃, NiO و غیره. امروزه نانوذرات اکسید فلزات مورد توجه فراوانی قرار گرفته‌اند که به دلیل کاربرد بسیار زیاد آن‌ها در وسایل ذخیره داده‌ها با چگالی بالا، تصاویر رزونانس مغناطیسی، دارو رسانی، بیو تصاویر، درمان سرطان، درمان توسط اشعه نوترونی، فوتوکاتالیزور، لومینست، الکترونیک، کاتالیزور، اپتیک و غیره است.

در استفاده از این مواد باید از ذراتی استفاده کرد که اندازه آن‌ها کاملاً مشخص باشد. همچنین باید توزیع اندازه این ذرات در محدوده کوچکی باشد. این ذرات باید به طور کامل در محیط مورد استفاده پخش شوند. بنابراین فرایند هیدروترمال برای تهیه هر یک از ذرات به طور کامل بهینه سازی می‌شود. اگرچه به خاطر اهمیت بیشتر نانو اکسیدهای فلزی ZnO و TiO₂ به طور جدا بحث می‌شود.

پروتا^۱ و همکارانش نانوذرات کروندوم را تحت شرایط هیدروترمال تهیه کرده‌اند. این محققان دیاسپور^۲ را تحت شرایط هیدروترمال به کروندوم تبدیل کردند. این نانوذرات آلومینا کاربردهای بالقوه بسیاری دارند. همچنین این محققان از طریق یک واکنش واسطه جدید توانستند، ساختار میانی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ را تهیه کنند. این ماده دارای سطح تماس بسیار بالایی است. همچنین آن‌ها رابطه‌ی تعادلی و قوانین ترمودینامیک را برای فازهای نانوبلوری بررسی کردند. جیائو^۳ و همکارانش نانوبلورهای ZrO_2 را از طریق افزودنی‌های آلی تهیه کردند. فاز تتراگونال خالص و مونوکلینیک نانوبلورهای زیرکونیا ZrO_2 ، با اندازه و اشکال متفاوت تهیه کرده‌اند. در حضور الکل‌های پلی هیدریک مثل گلیکول‌ها، دی و تری اتانول آمین، فاز تتراگونال و در حضور آلکیل هالیدها، فاز مونوکلینیک ZrO_2 تشکیل می‌شود. ذرات تتراگونال به صورت کره و یا بیضی با اندازه ۸-۳۰ نانومتر و ذرات مونو کلینیک سوزنی شکل با اندازه ۲۰-۴۰ نانومتر است. سان^۴ و همکارانش، نانومیله‌های CeO_2 را با قطر ۴۰-۵۰ نانومتر و طول ۲/۲-۰/۳ میکرومتر از طریق روش سولوترمال و با استفاده از اتیلن دی آمین تهیه کرده‌اند. اشکال ذرات توسط بهینه کردن ترکیب حلال، سورفکتانت، منبع سدیم، دمای واکنش و مدت آن، کنترل شده‌اند. طیف جذبی UV-Vis نانومیله‌های CeO_2 جابجایی قرمز^۵ غیر معمولی را نشان می‌دهد و شدت فوتولومینسانس این نانوذرات افزایش می‌یابد. که باید به دلیل افزایش نقص در نانومیله‌های CeO_2 باشد و به شکل ذرات وابسته است. گروه وانگ^۶ نانومیله‌های Dy_2O_3 را تحت شرایط هیدروترمال در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت، تهیه کردند. Dy_2O_3 در اسید نیتریک غلیظ حل می‌شود. بنابراین pH محلول را توسط محلول پتاسیم هیدروکسید ۱۰٪ به ۷-۸ می‌رسانند. سپس رسوب بدست آمده به اتوکلاو منتقل می‌شود و در نهایت Dy(OH)_3 تحت فرایند هیدروترمال به نانومیله‌های Dy_2O_3 تبدیل می‌شود. سورسکیو^۷ و همکارانش نانوبلورهای رومبو هدرال In_2O_3 را در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ ساعت تحت شرایط هیدروترمال تهیه کردند. این ماده ساختاری شبیه کروندوم دارد. پس از واکنش، محصول در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تابکاری می‌شود. چندین کار بر روی تهیه نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (هماتیت) تحت شرایط هیدروترمال (در محیط آبی و یا غیرآبی) در حضور و عدم حضور سورفکتانت‌ها، انجام شده است. این نانوذرات کاربردهای بسیاری دارند. از جمله: کاتالیست، رنگدانه وسایل ضبط، حسگرها و غیره. روش هیدروترمال نسبت به سایر روش‌های معمولی مثل سل-ژل^۸ و هیدرولیز نمک‌های آهن،

- 1- Perrotta
- 2- Diaspore
- 3- Jiao
- 4- Sun
- 5- Red shift
- 6- Wang
- 7- Sorescu
- 8- Sol-Gel

مزیت‌های فراوانی دارد. سورفکتانت‌هایی که برای انجام این آزمایشات استفاده می‌شود، عبارتند از: سدیم دو دسیل سولفونات (^1SDS)، سدیم دو دسیل بنزن سولفونات ($^2\text{SDBS}$)، ستیل تری متیل آمونیوم برمید ($^3\text{CTAB}$) و هگزا دسیل پیریدینیم کلرید (^4HPC). از $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ یا FeC_2O_4 به عنوان منبع آهن استفاده می‌شود. NaOH و N -دی متیل فرامید (^5DMF) به عنوان حلال بکار برده می‌شود. محدوده دمای واکنش واکنش در بیشتر واکنش‌ها از 180°C درجه سانتی‌گراد تا 250°C درجه سانتی‌گراد اندازه ذرات از 20 تا 200 نانومتر متغیر است که وابسته به مواد اولیه و نیز دمای واکنش دارد. اکسیدهای آهن دارای ساختار اسپینل‌اند که دارای خواص مغناطیسی‌اند. به دلیل خواص مغناطیسی بی-نظیر آن‌ها می‌توان این مواد را با موادی مانند Mn , Zn , Ni , Co و غیره مخلوط کرد. کوته^۶ و همکارانش نانوذرات CoFe_2O_4 را از طریق واکنش هیدروترمال در محدوده دمای 200 - 400°C درجه سانتی‌گراد و فشار 25 مگاپاسکال تهیه کرده‌اند. برای کنترل اندازه ذرات باید pH محیط آزمایش را کنترل کرد که حتی می‌توان ذراتی با اندازه 100 نانومتر نیز تهیه کرد.

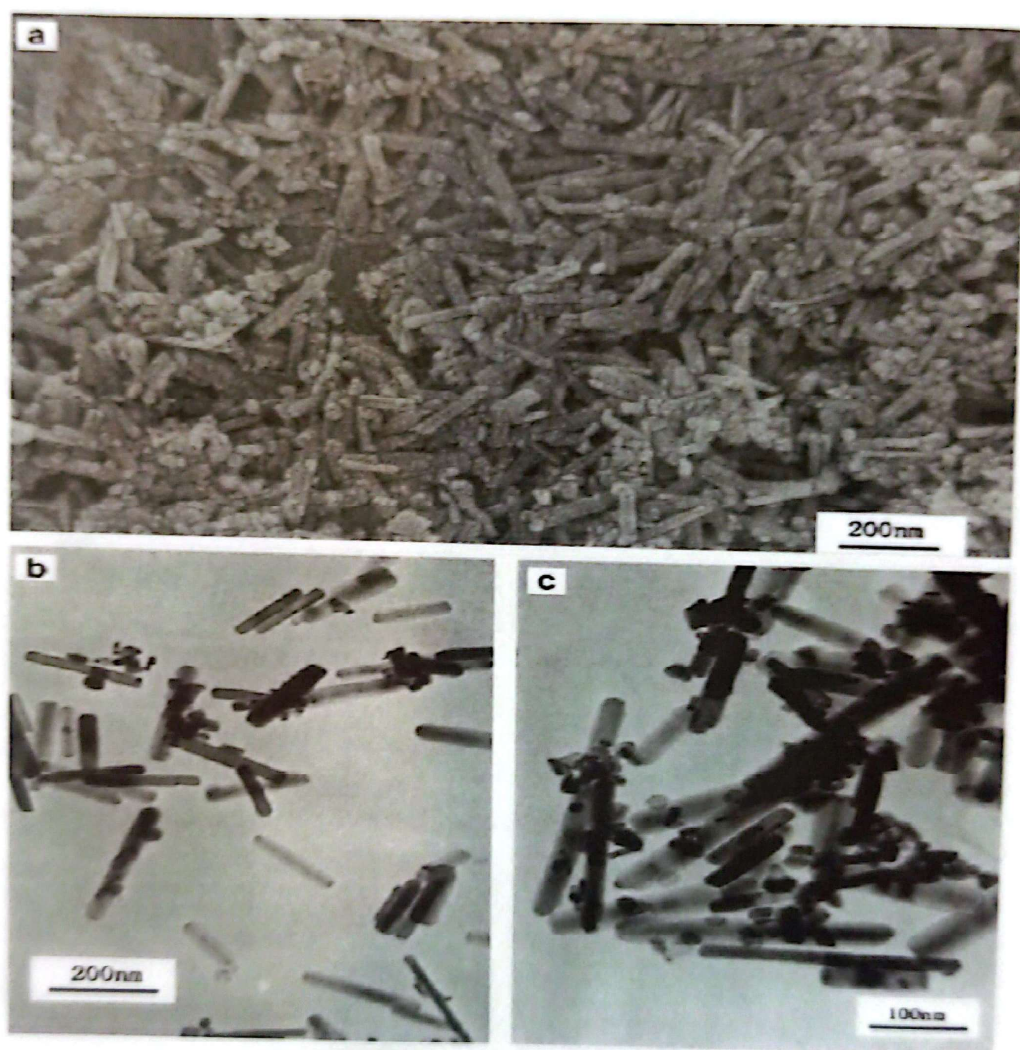
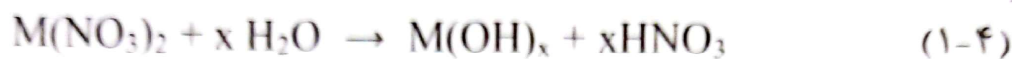
ویو^۷ و همکارانش نانوسیم‌های آهن مخلوط شده با کبالت، در دمای 200°C درجه سانتی‌گراد بدست آورده‌اند. مواد اولیه این واکنش فروس کلرید، کبالت کلرید و سدیم هیدروکسید است. این نانوسیم‌ها نسبت به نانوسیم‌های کوچک‌تر، دارای حوزه‌های مغناطیسی یکتایی هستند. وان^۸ و همکارانش با کمک قالب‌های نرم و شرایط هیدروترمال نانومیله‌های Fe_3O_4 تک بلور را

با قطر متوسط 25 نانومتر و طول 200 نانومتر را در دمای 120°C درجه سانتی‌گراد به مدت 20 ساعت بدست آورده‌اند. تشکیل نانومیله‌های Fe_3O_4 به دلیل وجود اتیلن دی آمین است. این ماده به عنوان یک قالب نرم برای تشکیل نانومیله‌های Fe_3O_4 تک بلور بکار برده می‌شود. شکل (۴-۱۴) نانومیله‌های Fe_3O_4 بدست آمده از این روش را نشان می‌دهد. کومینامی^۹ و همکارانش نانوذرات Ta_2O_5 را به روش سولوترمال بدست آورده‌اند. همچنین آن‌ها

بر روی خواص فتوکاتالیستی این ماده نیز مطالعه کرده‌اند. آن‌ها از تانتالیم پنتا بوتوکسید (^1TPB) محلول در تولوئن به عنوان منبع Ta استفاده کرده‌اند. همچنین واکنش در دمای 200 - 300°C درجه سانتی‌گراد در حضور آب انجام شده است. اندازه‌ی متوسط ذرات 100 - 200 نانومتر است که ناحیه سطحی ذرات بیشتر از $200\text{ m}^2/\text{g}$ است.

- 1- Sodium dodecyl sulfonate
- 2- Sodium dodecylbenzene sulphonate
- 3- Cetyltrimethyl ammonium bromide
- 4- Hexadecylpyridinium chloride

آدسچری^۱ و همکارانش نانوذرات اکسید فلزات را در شرایط آب فوق بحرانی (SCW) تهیه کرده‌اند. آن‌ها از نیترات فلزات به عنوان منبع فلزی استفاده کرده‌اند. در ابتدا هیدروکسید فلزات ایجاد می‌شود و سپس در شرایط آب فوق بحرانی سریعاً آبگیری می‌شود و واکنش‌های انجام شده به صورت زیر است:



شکل ۴-۱۴. تصاویر FESEM و TEM نانومیله های Fe_3O_4

شرایط SCW، سرعت آبگیری از ذرات را افزایش می‌دهد همچنین اندازه ذرات در این شرایط کوچک‌تر است. به دلیل ویسکوزیته شبه گاز و نفوذپذیری آب در ناحیه بحرانی آن محدودیت انتقال جرم ناچیزی ایجاد می‌شود. به همین دلیل سرعت تهیه ذرات بسیار زیاد است. افزایش دما نیز باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. اکسیدهای فلزی که از این روش استفاده شده است عبارتند از: $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , Co_3O_4 , NiO , ZrO_2 , CeO_2 , $LiCoO_2$, $\alpha-NiFe_2O_4$.

می‌کند و باعث می‌شود تا یک الکترون از لایه ظرفیت به لایه هدایت آن برود در نتیجه یک جریانی از الکترون‌ها ایجاد می‌شود. سپس الکترون در لایه هدایت با اکسیژن محیط واکنش داده و به لایه ظرفیت بر می‌گردد و اکسیژن به OH^- و یا H_2O تبدیل می‌شود که بر روی سطح جاذب TiO_2 ، رادیکال‌های هیدروکسیل دیده شده است این رادیکال‌های هیدروکسیل اکسایش فتوکاتالیست را شروع می‌کنند. در این فرایند مواد آلوده کننده آلی در آب، هوا و یا حتی در خاک را از بین می‌برد. در نتیجه از این ماده می‌توان در پاکسازی آب (آب آشامیدنی، آب‌های زیرزمینی و یا سطحی و حتی آب فاضلاب) و خاک استفاده شود. از این تکنیک در کنترل آلودگی استفاده می‌شود. همچنین از این تکنیک برای از بین بردن آلودگی‌های صنعتی در رفع ترکیبات آلی موجود در فاضلاب‌های آب و گاز استفاده می‌شود. فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 و البته به ساختار کریستال (آناناز یا روتیل)، ناحیه سطحی، توزیع اندازه، تخلخل، مواد افزودنی و چگالی گروه هیدروکسیل در ناحیه سطحی است.

این پارامترها مستقیماً بر روی تولید جفت الکترون - حفره‌ها، فرایند جذب سطحی و واجدبی، و فرایند اکسایش - کاهش موثر است. همچنین TiO_2 به عنوان فتوآند در سلول‌های خورشیدی فتوالکتروشیمیایی استفاده می‌شود.

روش هیدروترمال مزیت‌های زیادی را برای تهیه TiO_2 دارد. از جمله تولید بلورهای بسیار همگن که در دمای بسیار پایین ($< 150^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد) تولید می‌شود، درصد کلوخه شدن بسیار کم، توزیع اندازه ذرات کم، تولید فاز همگن، کنترل شکل ذرات و یا تولید ذرات بی‌شکل، خلوص محصول، ذرات بسیار پخش شده، کنترل اندازه ذرات و غیره.

چندین محقق بر روی ساخت TiO_2 به روش هیدروترمال مطالعه می‌کنند همچنین آن‌ها تأثیر پارامترهای مختلفی مثل دما، مدت آزمایش، فشار، نوع حلال و pH را بررسی کرده‌اند.

در ساخت TiO_2 از اتوکلاوهای کوچک نوع Morey که با یک لایه تفلون پوشیده شده، استفاده می‌شود. شرایط انتخابی برای تهیه ذرات TiO_2 به صورت زیر می‌باشد. $P < 100 \text{ bars}$, $T < 200^\circ\text{C}$. این شرایط طراحی اتوکلاو را بسیار راحت می‌کند. استفاده از لایه تفلون به ساخت ذرات TiO_2 همگن و خالص کمک می‌کند.

اندازه ذرات TiO_2 یکی از مهم‌ترین فاکتورهای موثر بر روی خواص فتوکاتالیستی ذرات است. که نشان می‌دهد اندازه ذرات فاکتور مهمی در دینامیک فرایندهای ترکیب الکترون - حفره است که این به دلیل افزایش ناحیه سطحی نانوبلورهای TiO_2 است.

حلال‌های متفاوتی از جمله H_2SO_4 ، HCOOH ، HNO_3 ، HCl ، KOH ، NaOH به عنوان مینرالیزر^۱ در فرایند تهیه نانوذرات TiO_2 استفاده می‌شود. محققان دریافته‌اند که در صورت استفاده از HNO_3 ، ذرات همگن با پخش شدگی بهتری بدست می‌آید. تیتانیم دی‌اکسید دو ساختار مهم دارد که عبارتند از روتیل و آناناز و هر دو دارای خاصیت فتوکاتالیستی‌اند. محققان از منابع تیتانیم مختلفی استفاده کرده‌اند از جمله: نوع آناناز، آناناز تفجوشی (دمای ۸۰۰-۹۰۰

درجه سانتی گراد برای ۱۰ ساعت)، $TiCl_4$ و ژل تیتانیوم که در تمام موارد محصول بدست آمده TiO_2 است. البته بستگی به نوع منبع تیتانیوم، محصول بدست آمده از نسبت‌های مختلفی از ساختارهای آاناتاز و روتیل تشکیل خواهد شد. در بیشترین موارد فاز روتیل، فاز غالب است به جز هنگامی که دمای واکنش در حدود ۲۰۰ درجه سانتی گراد باشد. اگر از فاز آاناتاز تفجوشی و یا ژل تیتانیوم به عنوان منبع تیتانیوم استفاده شود، بازده واکنش بیشتر خواهد بود. همچنین درصد بیشتری از ذرات بلوری پخش شدگی خوبی خواهند داشت. فعالیت فتوکاتالیستی این ذرات نیز بهتر از سایر ذرات بدست آمده است. زیرا پخش شدگی و درصد بلوری بودن ذرات در این نمونه‌ها بیشتر است. اگر از $TiCl_4$ استفاده شود محصول بدست آمده شامل فاز آاناتاز و روتیل است. تشکیل فاز تک کریستال نیاز به ایجاد شرایط بهینه از جمله تنظیم pH و نیز دمای تبلور دارد. محققان تهیه TiO_2 را در محدوده‌ی وسیعی از pH بررسی کرده‌اند. در pH های بسیار پایین (۱-۲) فقط فاز روتیل تشکیل می‌شود. اگر pH از این مقدار نیز کمتر باشد، فقط مقدار کمی از فاز آاناتاز ایجاد می‌شود. در pH متوسط، فاز آاناتاز فاز اصلی تشکیل شده است و مقدار بسیار کمی فاز روتیل ایجاد می‌شود. بنابراین با افزایش KOH و یا NaOH فاز آاناتاز، فاز اصلی خواهد بود. در pH های بالاتر از ۱۲، مواد آمورف تهیه می‌شود. با افزایش دما، تیتانیوم دی اکسید قلیایی ایجاد خواهد شد. بنابراین برای تشکیل فاز روتیل همگن باید pH محیط در حالت اسیدی قرار داشته باشد. کنترل دما، زمان و pH متوسط، اندازه و شکل ذرات را بهبود می‌بخشد. وقتی دما و وزن واکنش افزایش یابد، ذراتی با اندازه بزرگ‌تر ایجاد می‌شود.

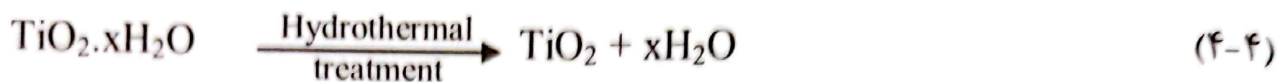
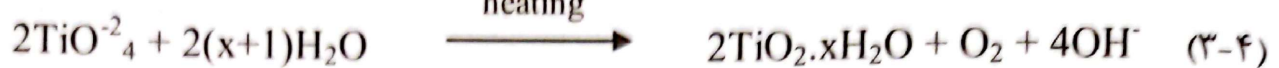
برای ایجاد فاز روتیل با اندازه بسیار کوچک باید شرایط زیر فراهم باشد:

منبع تیتانیوم	فاز آاناتاز گرم شده با ژل Ti
دما	۱۵۰°C
زمان آزمایش	۴۰ h
pH	۲
میزان پر کردن راکتور	۶۰٪
Mineralizer	۱/۵ M HCl

کایان^۱ و همکارانش نانوپودر TiO_2 را توسط هیدروترمال تهیه کرده‌اند. آن‌ها از H_2O_2 به عنوان اکسنده و تیتانیوم فلزی به عنوان منبع تیتانیوم استفاده کرده‌اند. این فرایند در دو مرحله انجام می‌شود:

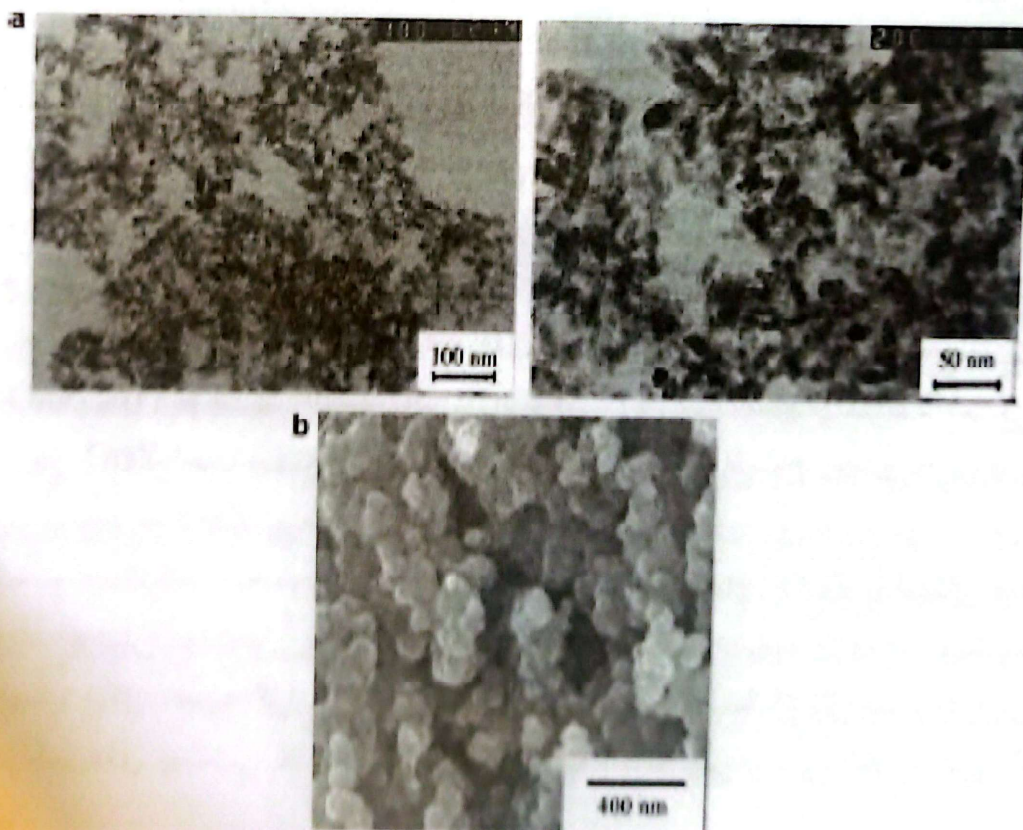
- ۱- اکسایش Ti توسط محلول آبی H_2O_2 و آمونیاک و تشکیل ژل TiO_2, H_2O .
- ۲- فرایند هیدروترمال تحت شرایط مختلف.

معادلات این فرایندها به صورت زیر می باشد:



دانشمندان دریافته اند که خاصیت فتوکاتالیستی TiO_2 با افزودن MoO_3 ، WO_3 و یا سایر عناصر فعال دیگر، افزایش می یابد.

در تعدادی از آزمایشات، محققان از مقادیر بسیار کمی از تتراپتیل آمونیوم هیدروکسید، اتانول و یا اوره استفاده کرده اند. افزودن این مواد آلی سرعت تبلور و همچنین بازده TiO_2 را افزایش می دهد. اگرچه، غلظت این مواد کمتر از ۰/۱ Wt% است اما بر روی اندازه و شکل ذرات مؤثر است. تصاویر (a-۱۶-۴) تا (b-۱۶-۴) مربوط به تصاویر TEM و SEM پودرهای TiO_2 است که به روش هیدروترمال تهیه شده است. محققان بر روی اثرات مواد افزودنی نظیر کربوکسیل متیل سلولز سدیم (CMC)، HNO_3 ، Al^{3+} و $\text{K}^+(\text{F}^-)$ بر روی شکل و ساختار تبلور ذرات، تحقیق کرده اند. آن ها همچنین بر روی اثرات شرایط هیدروترمال، pH، دمای واکنش، زمان و مینرالیزر ZnO یک ماده فتونیک خوش آتیه است که به دلیل باندگپ آن ۳/۳۷ الکترون ولت و انرژی برانگیختگی زیاد آن (۶۰ میلی الکترون ولت) است.



شکل ۱۶-۴. (a) تصویر TEM نانوپودر TiO_2 (b) تصویر SEM نانوپودر TiO_2

باندگپ زیاد ZnO آن را ماده‌ای مناسب برای کاربردهای فتونیک با طول موج کوتاه کرده است. این در حالی که انرژی برانگیختگی بالای آن باعث می‌شود، ترکیب شدن دوباره آن در دمای اتاق به طور مناسب انجام شود. در سال‌های اخیر نانوساختارهای ZnO به دلیل خواص استثنایی آن در مقایسه با مواد بالک مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است. نانوساختارهای ZnO دارای موفولوژی‌های گوناگونی‌اند از جمله: نانوذرات، نانوسیم، نانومیل، نانوسیم‌های چهارلایه، نانوقرص / ریبون، فیلم، ساختارهای شبه استخوانی، نانوصفحه، نانوساختارهای شبه پروانه، نانوحلقه / مارپیچ و غیره. علاوه بر تکنیک هیدروترمال از تکنیک‌های مختلف دیگری برای تهیه نانوساختارهای ZnO استفاده می‌شود. این روش‌ها مثل اپیتکسی^۱ فاز بخار ترکیبات آلی فلزات، سایش لیزری^۲، تبخیر گرمایی. آزمایش معمولی هیدروترمال که برای تهیه ذرات ZnO استفاده می‌شود، به صورت زیر انجام می‌شود. می‌توان از منابع مختلف فلز روی استفاده کرد که اغلب همراه با مینرالیزرها و مواد افزودنی مختلفی است. آزمایشات اغلب در محدوده دمایی ۱۰۰-۲۵۰ درجه سانتی گراد انجام می‌شود. منبع فلز روی، حلال، pH، دمای واکنش و مواد افزودنی بر روی اندازه و شکل ذرات مؤثر است.

به عنوان نمونه مقادیر موردنیاز از $ZnCl_2$ را در ظرف تفلونی قرار داده سپس محلول مینرالیزر را به آن اضافه کرده و سپس راکتور را درون کوره قرار داده و دمای کوره به طور دلخواه تنظیم می‌شود. بعد از انجام واکنش که در محدوده‌ی زمانی ۵ تا ۵۰ ساعت است. راکتور را با آب و جت هوا خنک کرده و سپس محصول را از حلال جدا کرده و با 0.1 M HCl (هنگامی که از حلال‌های قلیایی استفاده می‌شود) و با 0.1 M NaOH (در صورت استفاده از حلال‌های اسیدی) شستشو داده می‌شود. بطوری که محصول از هر گونه مواد قلیایی یا اسیدی جدا شود و در نهایت آن را با آب دوبار تقطیر شستشو می‌دهند. محصول نهایتاً در دمای ۳۵-۴۰ درجه سانتی گراد در محیط تمیزی خشک می‌شود. ویژگی‌های محصول نهایی به پارامترهای واکنش نظیر منبع فلز، دما و فشار آزمایش، pH متوسط، مینرالیزر، مدت زمان آزمایش و غیره وابسته است. در تحقیقی با استفاده از دمای آزمایش متوسط (۱۵۰ درجه سانتی گراد) و غلظت پایین حلال (1 M NaOH) در مدت ۵-۵۰ ساعت، فاز خالص ZnO را ایجاد کرده‌اند. آن‌ها دریافته‌اند که تشکیل فاز ZnO تحت چنین شرایطی حداقل احتیاج به زمان ۴۰ ساعت دارد. تصویر (۴-۱۷)، تصویر مربوط به ZnO تهیه شده به این روش است.

اخیراً زانگ^۳ و همکارانش محدوده‌ای از میکروبلورها تا نانوبلورهای ZnO با اشکال مختلف از طریق فرایند پوشش مولکولی^۴ با کمک فرایندهای هیدروترمال تهیه کرده‌اند. میکروبلورهای ZnO، دیسک شکل، شبه گل و یا دمبل شکل بوده و در فاز هگزاگونال است. در این روش آن‌ها از مولکول‌های پوششی نظیر آمونیاک، سیتریک اسید، پلی وینیل الکل و غیره استفاده

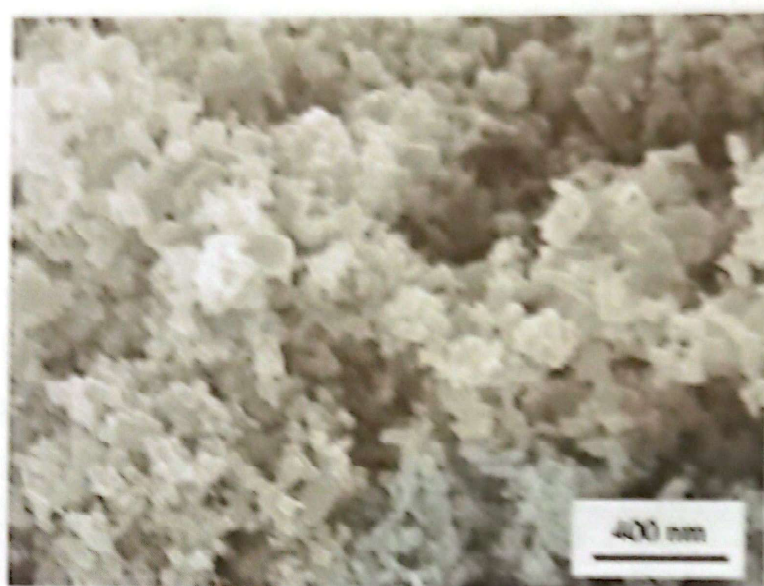
1- Eptitaxy

2- Laser ablation

3-Zhang

4- Capping moleculer

کرده‌اند. تعداد دیگری از محققان میکروبلورهای ZnO با اشکال نانوحلقه‌ها، نانوکاسه و حلقه‌های بزرگ را تهیه کرده‌اند. برای بدست آوردن خاصیت الکتروستاتیکی مناسب این مواد، از مقادیر بسیار کمی ناخالصی در حین فرایند رشد استفاده شده است.



شکل ۴-۱۷. نانوذرات ZnO تهیه شده به روش هیدروترمال

بنابراین تهیه ZnO دانشمندان علم مواد را برای بدست آوردن موفولوژی‌های دلخواه، به چالش و تلاش واداشته است.

۴-۴-۴. نانوسولفید فلزات

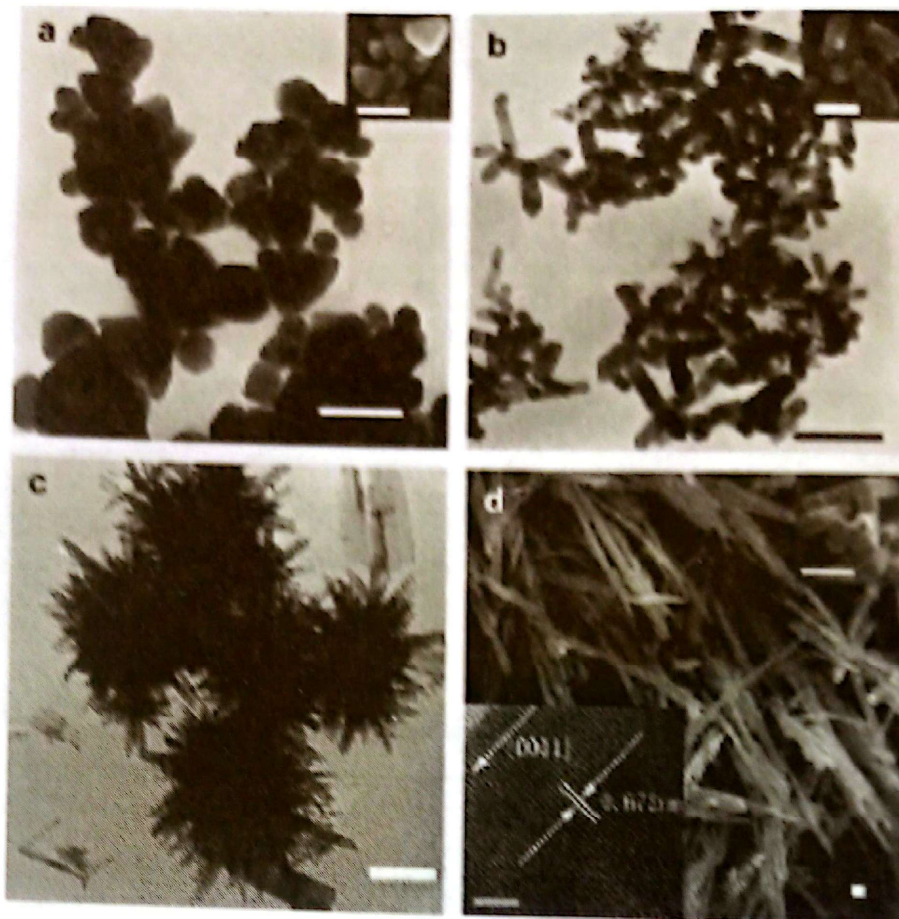
سولفیدهای مختلف فلزات با ظرفیت‌های مختلف مثل دو ظرفیتی، سه ظرفیتی و پنج ظرفیتی، به دلیل کاربردهای مختلف آن‌ها گروه مهمی از مواد را تشکیل داده است. آن‌ها عموماً نیمه‌هادی‌های گروه II-VI، III-VI و V-VI را تشکیل می‌دهند. این دسته از نیمه‌هادی‌ها به طور گسترده‌ای مطالعه شده‌اند. شکل و اندازه ذرات بر روی خواص آن‌ها بسیار مؤثر است. صدها تحقیق بر روی سولفید مواد انجام شده‌اند از جمله: CdS ، PbS ، ZnS ، CuS ، NiS ، NiS_2 ، Ag_2S ، InS ، FeS_2 ، MoS ، AgInS_2 ، Bi_2S_3 ، NiS و غیره. این مواد به روش هیدروترمال و یا سولوترمال در حضور و یا عدم حضور مواد پوشاننده، سورفکتانت‌ها و مواد افزودنی با اندازه و اشکال مورد دلخواه تهیه شده‌اند.

به طور مشابه، سان^۱ و همکارانش از روش انبساط سریع محلول فوق بحرانی (RESS)^۲ نانوذرات CdS و PbS تهیه کردند و زانگ^۳ و همکارانش نانوذرات ZnS را از طریق فرایندهای مایسل معکوس به کمک SCF تهیه کردند.

- 1- Sun
- 2- Rapid expansion of supercritical solutions
- 3- Zhang

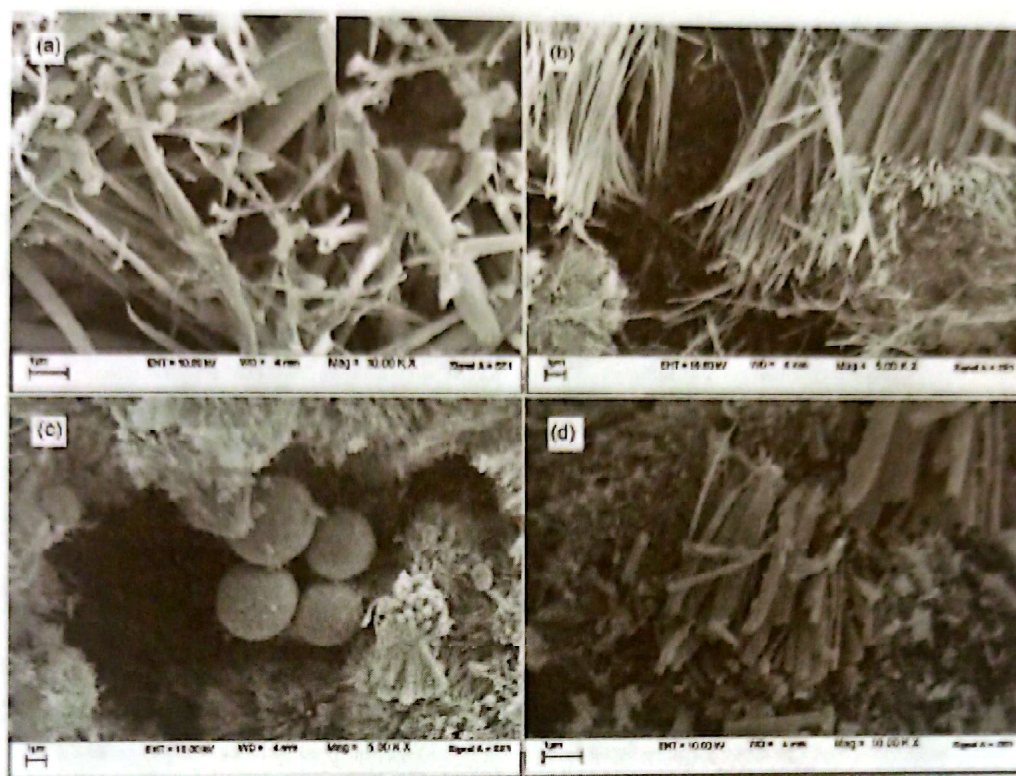
در این بخش سعی شده است تا روش‌های ساخت چندین نانوذره سولفیدی مهم با استفاده از فرایند هیدروترمال توضیح داده شود. از بین نانوذرات نیمه‌هادی گروه II-VI، AX ($X=S, Se, Te, A=Cd, Pb, Zn$) نانوذرات CdS از همه مهم‌تر است. این نانوبلورها کاربردهای مهمی در سلول‌های خورشیدی، دیودهای نشر نوری، مواد اپتیکی غیرخطی، وسایل اپتوالکترونیک و الکترونیک، طبقه‌بندی بیولوژیکی، کولرهای ترموالکترونیک، مواد ضبط‌کننده ترموالکترونیک و اپتیکی و غیره. اکثر این مواد ساختارهای متفاوتی نظیر بلند روی، ورتیزیت، هالیت و غیره دارند. چندین تحقیق در مورد تهیه کالکوژنید^۱ها توسط روش هیدروترمال گزارش شده است. برای تهیه بلورهای نانوذرات سولفیدی از محلول‌های غیرآبی و شرایط دمایی - فشاری پایین، استفاده شده است. گروه کایم^۲ نانوبلورهای CdS را با استفاده از روش هیدروترمال و در حلال‌های غیر آبی نظیر اتیلن دی آمین و پیریدین تهیه کرده‌اند. لی^۳ و همکارانش از تیواستامید به عنوان منبع گوگرد استفاده کرده‌اند. این ماده به آرامی یون‌های سولفید را آزاد می‌کند. در این فرایند دمای واکنش کمتر است و نیز زمان واکنش کوتاه‌تر شده است. روش هیدروترمال نسبت به سایر روش‌ها متداول‌تر است، زیرا در این روش دما پایین‌تر و زمان واکنش کمتر است همچنین اندازه و مورفولوژی ذرات به خوبی کنترل می‌شود. بیشتر آزمایشات در محدوده دمایی ۲۰۰-۱۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود.

یائو^۴ و همکارانش نانوسیم‌های CdS را از روش هیدروترمال تهیه کرده‌اند. آن‌ها از اتیلن‌دی‌آمین به عنوان محیط آزمایش استفاده کرده‌اند. دمای آزمایش در حدود ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد بود. چاو^۵ و همکارانش با استفاده از مخلوطی از حلال‌ها توانسته‌اند شکل CdS را کنترل کنند. آن‌ها CdS چهار وجهی، نانومیله‌های شبه مداد، نانومیله‌های چهار لایه، کره‌های خاردار، منشورهای شش وجهی را توسط نسبت‌های مشخصی از دو حلال اتیلن دی‌آمین و اتیلن گلیکول تحت شرایط هیدروترمال تهیه کرده‌اند. آزمایشات در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت انجام شده است. شکل (۴-۱۸) نانوذرات CdS را که تحت این شرایط تهیه شده‌اند نشان می‌دهد. لی و همکارانش توانسته‌اند مورفولوژی نهایی CdS را با استفاده از تغییر شرایط ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش کنترل کنند.



شکل ۴-۱۸. تصاویر SEM و TEM CdS که در دمای 180°C به مدت ۵h در نسبت‌های مختلفی از حلال اتیلن دی‌آمین تهیه شده است. (a) ۵٪، (b) ۱۵٪، (c) ۶۵٪، (d) ۱۰۰٪. شکل ذرات با تغییر نسبت‌های حلال از هگزاگونال تا میله‌های طولیل تغییر می‌کند. تصویر پایین سمت چپ تصویر HRTEM نانومیله‌های CdS است. (مقیاس در تمام تصاویر معادل ۱۰۰nm است و در تصویر HRTEM معادل ۵nm است).

صلواتی نیاسری و همکارانش توانسته‌اند با تغییر دما و زمان واکنش ساختار و مورفولوژی نانوذرات CdS را تغییر دهند. آن‌ها مخلوط نیترات کادمیم و تیوگلیکولیک اسید (TGA) را درون اتوکلاو قرار داده و دمای آزمایش را از ۸۰ درجه سانتی‌گراد تا ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش را بین ۲۴-۵ ساعت تغییر داده‌اند. شکل (۴-۱۹) و (۴-۲۰) تصاویر SEM نانوذرات CdS را در شرایط واکنش مختلف، نشان می‌دهد.



شکل ۱۹-۴. تصاویر SEM نانوذرات CdS با غلظت ۰/۰۶ M TGA به مدت ۵h و دماهای (a) ۸۰ °C، (b) ۱۰۸ °C، (c) ۱۶۰ °C و (d) ۱۰۸ °C به مدت ۲۴h.



شکل ۲۰-۴. تصاویر SEM نانوذرات CdS تهیه شده در شرایط ۱۰۸ °C به مدت ۵h و در غلظت‌های مختلف TGA: (a) ۰/۰۲ M، (b) ۰/۰۶ M، (c) ۰/۱۶ M.

نایی^۱ و همکارانش نانومیله‌های $Zn_xCd_{1-x}S$ را تحت شرایط هیدروترمال تهیه کرده‌اند. مواد اولیه این واکنش عبارتند از $ZnCl_2$ ، $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$ و $(NH_4)_2S$ با محلول آبی اتیلن دی آمین. این واکنش در دمای ۱۸۰ °C به مدت ۴۸h انجام می‌شود. با تغییر نسبت مولار Zn به Cd، نانومیله‌های $Zn_xCd_{1-x}S$ با ترکیبات مختلف تهیه شده است.

گورای^۲ و همکارانش، InS را در محدوده دمای ۱۲۰-۲۳۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از ایندیم فلزی و تیواستامید در شرایط هیدروترمال تهیه کرده‌اند. نیمه‌هادی‌های II-VI کاربردهای مهمی در صنایع فتوالکترونیک و فتوولتائیک دارند. اگرچه محققان در ساخت

نانوبلورهای InS با مشکل روبرو هستند، اما بلورهای میکرونی و زیر میکرونی این مواد را تهیه کرده‌اند.

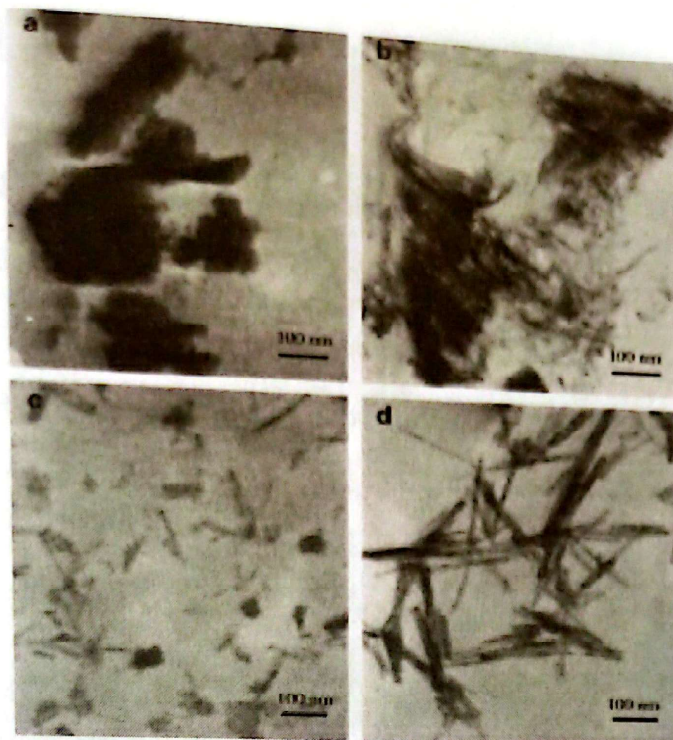
چن^۱ و گائو^۲ نانورقه‌های Ag_2S را با استفاده از حلال همگن الکترولیت و آب تحت شرایط هیدروترمال تهیه کرده‌اند. آن‌ها از نیترات نقره به عنوان منبع نقره و محلول آب و آمونیوم در شرایط دمایی ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت استفاده کردند.

لی و همکارانش ذرات بسیار پخش شده MoS_2 با اندازه ۷۰ نانومتر در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت تهیه کرده‌اند. این ذرات به عنوان کاتالیزور هیدروسولفوریزاسیون، روان‌ساز حالت جامد، الکتروود در باتری‌های با انرژی بالا و نیز به عنوان افزودنی به مواد برای تولید مواد جدید به کار می‌رود. برای تهیه نانوذرات MoS_2 از $(NH_4)_2MoS_4$ و هیدرازین تک آبه ($N_2H_4 \cdot H_2O$) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت استفاده می‌شود.

زائو^۳ و همکارانش نانوصفحات ZnS را تحت شرایط هیدروترمال در محدوده دمایی ۱۶۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت ساخته‌اند. آن‌ها از بودر گوگرد و $ZnCl_2$ در حضور اتیلن‌دی‌آمین به عنوان حلال استفاده کرده‌اند.

وئی^۴ و همکارانش نانوساختارهای توخالی ZnS را تحت شرایط دمایی با استفاده از سورفکتانت‌ها در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت تهیه کرده‌اند. محلول ۰/۵ m از $Zn(NO_3)_2$ و محلول ۰/۵ m از تیو اوره را با هم مخلوط کرده سپس تحت شرایط هیدروترمال نانوساختارهای توخالی ZnS بدست می‌آید.

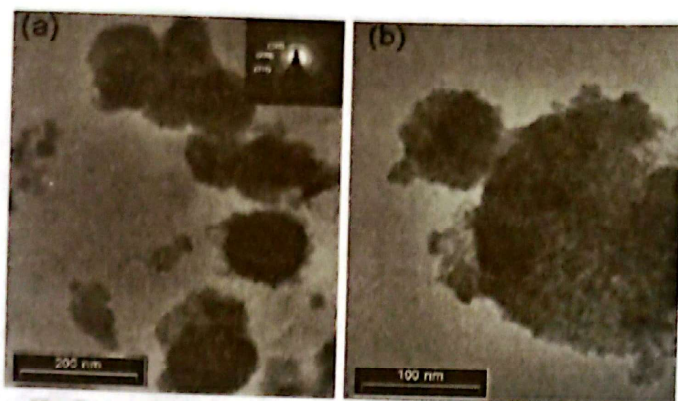
زانگ و همکارانش نانوبلورهای ZnS را از طریق تجزیه به روش هیدروترمال بدست آورده‌اند. مواد اولیه این واکنش عبارتند از استات روی و سدیم دی اتیل دی تیوگربامیت. این مواد در محدوده دمایی ۱۵۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲-۷۲ ساعت قرار گرفته و نانوبلورهای ZnS را با مورفولوژی‌های گوناگون تهیه شده‌اند.



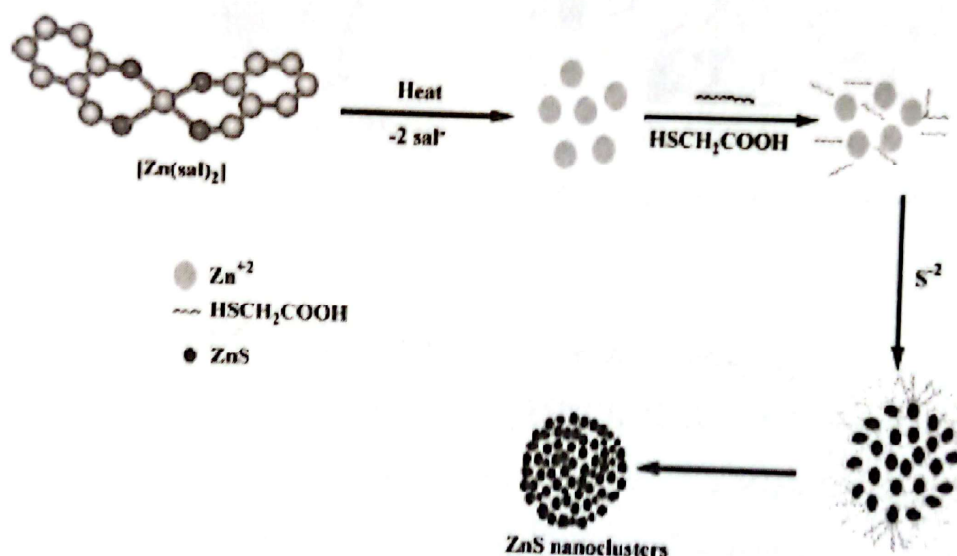
شکل ۴-۲۱. تصاویر TEM نانومواد CdS_xSe_{1-x} با مدت زمان واکنش مختلف. (a) ۱ h، (b) ۲ h، (c) ۳ h، (d) ۴ h

همچنین این گروه نانولوله و دندریتهای PbS را به روش هیدروترمال تهیه کرده‌اند. آن‌ها از $Pb(NO_3)_2$ و دی‌تیوزون به عنوان معرف و اتیلن‌دی‌آمین به عنوان حلال استفاده کردند. شرایط واکنش به صورت زیر است. دما $140^\circ C$ در سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت. همچنین آن‌ها ذرات مکعبی PbS را با اندازه تقریبی ۷۰ نانومتر تهیه کرده‌اند. گائوتام^۱ و اسشادری^۲ نانوبلورهای PbS و $PbSe$ را تحت شرایط هیدروترمال و با استفاده از محلول‌های غیر آبی تهیه کرده‌اند. لی^۳ و همکارانش، نانومیله‌های CdS_xSe_{1-x} ($0 < x < 1$) را به روش هیدروترمال در حلال‌های غیر آبی تهیه کرده‌اند. قطر نانومیله‌ها در حدود ۱۰-۲۰ نانومتر و طول آن‌ها در حدود ۱۵۰-۱۰۰ نانومتر بود. که در دمای $140^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت تهیه شدند. تصویر (۴-۲۱) نانومیله‌های $CdS_{0.8}Se_{0.8}$ را نشان می‌دهد.

صلواتی نیاسری و همکارانش توانستند با استفاده از پیش‌ماده‌ای جدید، نانوذرات ZnS را تهیه کنند. این پیش‌ماده که بیس‌سالیسیدین روی (II)^۴ نام دارد، به همراه تیواستامید (منبع گوگرد) و TGA (لیگاند پوشاننده) به مدت ۷ ساعت و دمای $105^\circ C$ درجه سانتی‌گراد درون اتوکلاو قرار داده شده است. در نهایت رسوب سفید رنگ سولفید روی با اتانول و آب دیونیزه شستشو داده می‌شود. و محصول در دمای $80^\circ C$ درجه سانتی‌گراد خشک می‌شود. تصاویر TEM و SAED نانوذرات ZnS در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است و طرح شماتیکی واکنش‌های بالا در شکل (۴-۲۳) دیده می‌شود.



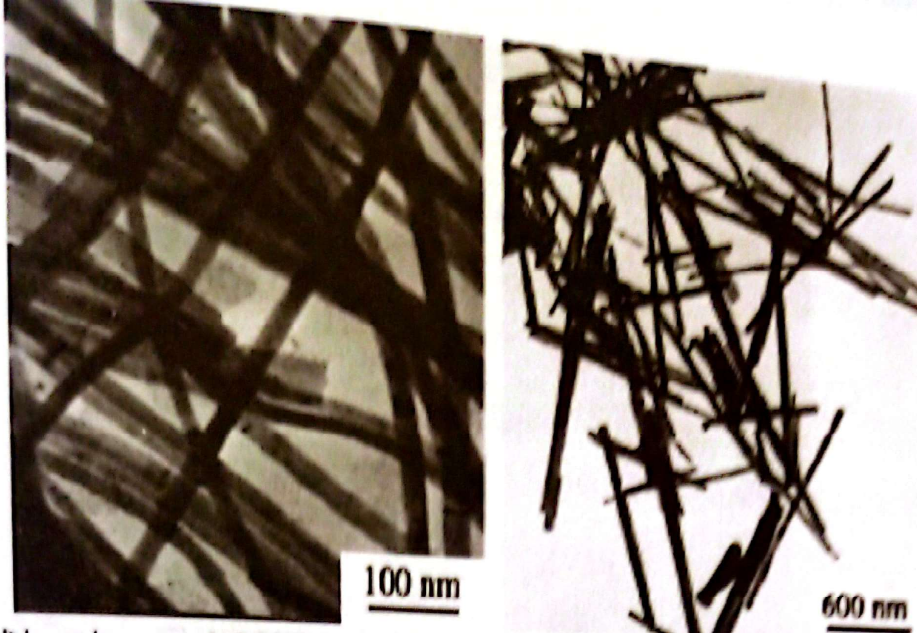
شکل ۴-۲۲. تصاویر TEM و SAED نانوذرات ZnS



شکل ۴-۲۳. طرح شماتیکی ساخت نانوخوشه‌های ZnS با استفاده از پیش‌ماده بیس بیس‌سالیسیدین روی (II)

محققان بسیاری نانومیله‌ها و نانوسیم‌های سولفید بیسموت و سولفید آنتیموان را تحت شرایط هیدروترمال در حلال‌های آبی و غیرآبی همراه و یا بدون سورفکتانت تهیه کرده‌اند. یک سورفکتانت معدنی با ساختار لایه لایه $(\text{BiCl}_4\text{-CTA}^+)$ با محلول تیواستامید مخلوط شده و در دمای 140°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت تحت شرایط هیدروترمال، نانوسیم‌های Bi_2S_3 را ایجاد می‌کند (شکل ۴-۲۴).

گروه زانگ توانستند، نانوسیم‌های Bi_2S_3 را در دمای 200°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۶ ساعت تهیه کنند. آن‌ها از $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ و آب همراه با تیو اوره و Na_2S استفاده کردند. گزای و همکارانش نانومیله‌های Bi_2S_3 و Sb_2S_3 را با پیش‌ماده $\text{M}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Sb}$) در حضور آب در دمای $115\text{--}170^\circ\text{C}$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت استفاده کرده‌اند.



شکل ۴-۲۴. تصاویر TEM نانوسیم‌های Bi_2S_3 (سمت چپ) با استفاده از اتانول به عنوان حلال بهینه شده در دمای 140°C به مدت ۴۸h (سمت راست) واکنش مستقیم نمک‌های بیسموت و تیواستامید در محلول آبی در همان شرایط هیدروترمالی.

تهیه هیدروترمال NiS ، NiS_2 ، NiS_7 و CuS توسط چندین محقق بررسی شده است. آن‌ها از سورفکتانت‌های مختلف برای کنترل اندازه و شکل ذرات استفاده کرده‌اند. بر طبق گفته‌های بالا سولفیدها جایگاه ویژه‌ای را در تکنیک هیدروترمال و نیز نانو تکنولوژی دارند که ناشی از ویژگی‌های منحصر به فرد این مواد است. همچنین از بحث بالا نتیجه می‌شود که تهیه این مواد به روش سولوترمال نسبت به استفاده از حلال‌های آبی ترجیح داده می‌شود.

۴-۵. نانو اشکال کربنی

تهیه شکل‌های متفاوت کربن نظیر گرافیت، الماس، کربن آمورف یا کربن شبه الماس، فولرن‌ها، نانولوله‌های کربنی و غیره، به دلیل اهمیت آن‌ها در علم و تکنولوژی، جایگاه ویژه‌ای در بین دانشمندان دارد. در مورد پایداری فازهای این ماده چند شکلی ابهاماتی وجود دارد. به صورتی که در دیاگرام فشار - دما (P-T) کربن، جایگاهی برای این مواد یافت نمی‌شود. پدیده‌های دقیق فیزیکی - شیمیایی مسئول تشکیل این مواداند، که البته هنوز به طور دقیق شناخته نشده‌اند. برای تهیه این فرم‌ها با انواع مختلفی از تکنیک‌ها و روش‌ها تلاش‌های فراوانی انجام شده است. که حتی برخی اصول ترمودینامیک را نیز زیر پا می‌گذارد. با این توصیف آن‌ها توانسته‌اند به موفقیت‌های نسبتاً خوبی نیز دست پیدا کنند. پایداری گرافیت و الماس در طبیعت توسط P-T-fO_2 در سیستم C-O-H کنترل می‌شود. نقش سیالات C-O-H و تکنیک هیدروترمال و منابع آلی این آلوتروپ‌ها، مخصوصاً پیدایش الماس، دانشمندان مواد را بر این داشته تا این مواد را در شرایط دما و فشاری نسبتاً پایین‌تری تهیه کنند. تکنیک هیدروترمال به‌طور گسترده‌ای برای واکنش‌هایی که دارای مواد فراراند، استفاده می‌شود. زیرا می‌توان به کمک آن سیال فوق بحرانی را بدست آورد. دانشمندان دریافته‌اند که در سیالات فوق بحرانی توانایی جامدات غیر فرار بسیار بیشتر است. بنابراین از پودر سیلیکون کربید برای تهیه

آلوتروپ‌های کربن استفاده شده است. جاگوتسی^۱ و همکارانش از تجزیه سیلیکون کربید در آب فوق بحرانی اشکال مختلفی از کربن را تهیه کرده‌اند. باساوالینگو^۲ و همکارانش این مواد را از طریق تجزیه سیلیکون کربید در حضور ترکیبات آلی و آب خالص به روش هیدروترمال تهیه کرده‌اند. ترکیبات آلی به سیالات C-O-H (هیدروکربنی) مختلفی تجزیه می‌شوند مهم‌ترین این ترکیبات، عبارتند از: Co، OH، CO₂ و رادیکال‌های C₁H_x. نقش مهم این سیالات، در ایجاد محیطی با قدرت احیا بالا شناخته شده است. همچنین این مواد به تجزیه سیلیکون کربید و رسوب فاز کربنی کمک می‌کند. مطالعه گنجایش گازها و جامدات در تهیه الماس نشان می‌دهد که سیالات C-O-H به عنوان منبعی برای هسته‌سازی و رشد الماس در طبیعت هستند.

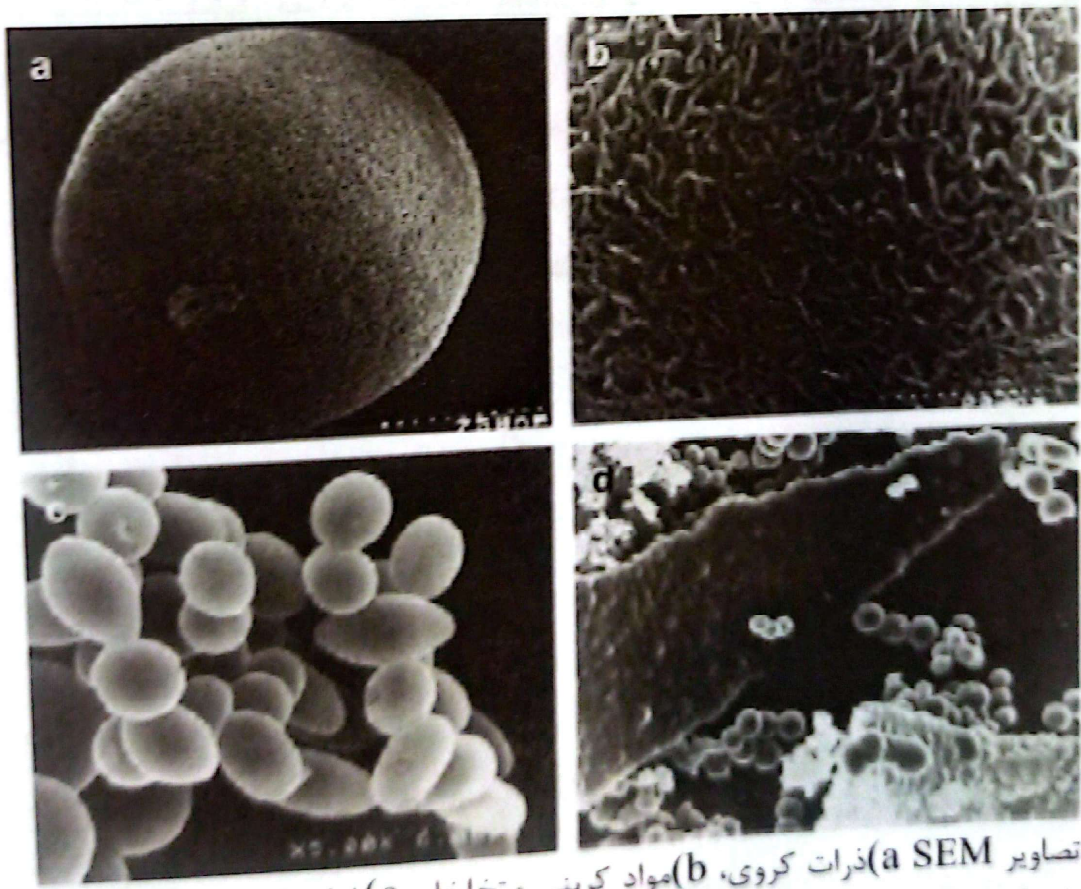
آزمایشات در محدوده دمایی ۶۰۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و محدوده‌ی فشار ۲۰۰-۳۰۰ مگاپاسکال در درون اتوکلاوهای از نوع لوله آزمایش Roy-Tuttle بسیار گرم (MRA-114R/S) از جنس آلیاژهای استیل بسیار سخت Rene/stellite تهیه شده است. پودر β -SiC در ناحیه ویژه‌ای با مساحت کمتر از $8\text{ m}^2/\text{g}$ و همراه با ترکیبات آلی قرار می‌گیرد. ترکیبات آلی مورد استفاده اغلب عبارتند از: فرمیک اسید، اسید اگزالیک، مالونیک اسید، مالیک اسید، گلیکولیک اسید و سیتریک اسید. مواد اولیه β -SiC و ترکیب آلی بدون آب در کپسولی از جنس طلا (طول ۶۰-۵۰ میلی‌متر و قطر ۴/۵ میلی‌متر با ضخامت دیواره ۰/۱ میلی‌متر) قرار می‌گیرد و در آن کاملاً بسته می‌شود. در نتیجه مقدار آب درون سیستم فقط منحصر به آبی می‌شود که از تجزیه ترکیبات آلی بدست می‌آید. دانشمندان دریافته‌اند که آب اضافی موجود در سیستم بازده رسوب کربنی را کاهش می‌دهد و نشان داده‌اند که کربن آزاد در نسبت آب به کربید کم‌تر، ایجاد می‌شود. اگرچه در سیستم‌های فشار قوی کربن - فلز، آب اضافی سیستم باعث تشکیل الماس می‌شود. کپسول مهروموم شده برای انجام فرایند هیدروترمال درون اتوکلاو قرار می‌گیرد. بعد از انجام واکنش کپسول را با دقت بیرون آورده و در آن برداشته می‌شود. در بیشتر اوقات بوی زننده‌ای به مشام می‌رسید که باید با دقت محصولات جدا شده و خشک شود.

محققان دریافته‌اند که در دمای بالاتر از ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار بالای ۱۰۰ مگاپاسکال تجزیه سیلیکون کربید راحت‌تر انجام می‌شود. آن‌ها دریافته‌اند که در هیچ آزمایشی در حضور و یا عدم حضور آب، کوارتز ایجاد نمی‌شود. اما بازده واکنش و تشکیل کربن آزاد در عدم حضور آب بیشتر است. ذرات کربنی به صورت کره‌های متصل به هم و یا جدا از هم‌اند که سوراخ آب بیشتر است. سوراخ‌ها کشیده‌اند و قطر آن‌ها به صورت نامنظم از ۲۰-۳۰ nm است. مشخص است که سیالات فوق بحرانی C-O-H که از تجزیه ترکیبات آلی بدست می‌آید، نقش بزرگی را در تجزیه کربید سیلیکون و نیز رسوب کربن آزاد داشته است. به هر حال، به دلیل این فرضیه که

1- Gagotsi

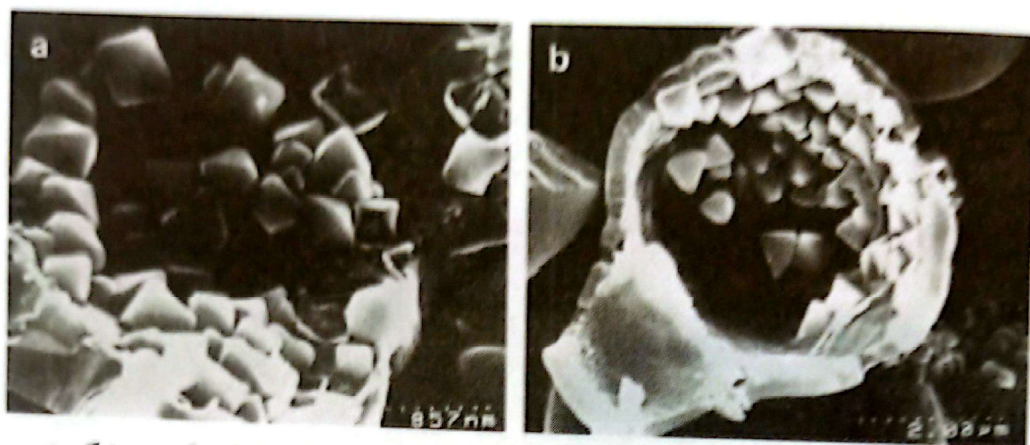
2- Basavalingu

گرافیت و الماس (حداقل قسمتی از آن‌ها) از مواد آلی سرچشمه گرفته‌اند، در نتیجه استفاده از این مواد و متان برای تهیه الماس از طریق تکنیک تبخیر شیمیایی مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین ترکیبات آلی جایگزین ترکیبات متناظر، در تهیه بوسیله ترکیب کربید سیلیسیم می‌شود. در نتیجه آزمایشات در سیستم کربید کلسیم ترکیبات آلی انجام می‌شود. رشد الماس با استفاده از ترکیبات آلی که دارای زنجیره سه تایی C-O-H اند. این کار توسط باچمان^۱ و همکارانش، انجام شده است که محیط شیمیایی مناسبی برای تشکیل الماس ایجاد کرده‌اند. اسپتامیت^۲ و بندورف^۳ عقیده دارند که با افزایش غلظت هیدروژن اتمی و رادیکال‌های C_1H_x که توسط ترکیبات آلی، در یک محیط بسته آزاد می‌شود. محیط ایده‌آلی برای پایداری فاز کربن (به خصوص کربن با هیبرید sp^3) بوجود می‌آید. آن‌ها نه تنها بر روی بازده ذرات کربنی مطالعه کرده‌اند، بلکه بر روی شکل آن‌ها نیز تحقیق کرده‌اند. آن‌ها توانسته‌اند ذرات کربنی به شکل کره، تخم‌مرغی شکل و ورقه ورقه بدست آورند. شکل (۴-۲۵) تصاویر SEM نانومواد مختلف کربنی را نشان می‌دهد.



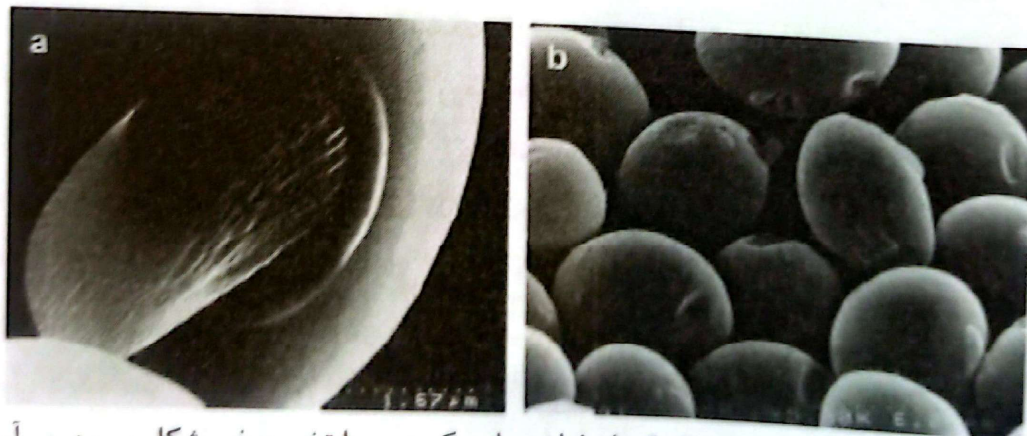
شکل ۴-۲۵. تصاویر SEM (a) ذرات کروی، (b) مواد کربنی متخلخل، (c) ذرات کربن تخم‌مرغی شکل، (d) ذرات کروی با ورقه‌های کربنی.

بعد از بررسی‌های دقیق ذرات کربن توسط HRSEM دریافتند که درون ذرات کروی متخلخل، توخالی و یا قسمت‌های شکسته این ذرات کربنی بلورهای بسیار ریزی بر روی دیواره‌ی داخلی این ذرات چسبیده‌اند. این ذرات دارای ساختار اکناهدرال‌اند (شکل ۴-۲۶).



شکل ۴-۲۶. تصاویر SEM ذرات الماس با ساختار اکناهدرال که به دیواره‌های ذرات کروی شکسته چسبیده‌اند.

رشد این ذرات، بلورهای زئولیتی که در جاهای خالی و حفرات جریان‌های انفجاری ایجاد می‌شود را یادآور می‌شود. این محققان به مراحل مختلف تشکیل ذرات کربن متخلخل و یا توخالی و مانند آن نیز توجه کرده‌اند. آن‌ها دریافته‌اند که سیال از طریق یک حفره یا سوراخ کوچک در درون این ذرات کروی و یا تخم مرغی شکل خارج شده و در نتیجه ذرات توخالی تخم مرغی شکل و یا کروی ایجاد شده است (شکل ۴-۲۷).



شکل ۴-۲۷. تصاویر SEM مواد شبه سیال که از ذرات جامد کروی و یا تخم مرغی شکل بیرون می‌آید.

از کیفیت مکانیسم این ذرات دریافت می‌شود که ایجاد ذرات با اشکال مختلف و دلخواه بسیار سخت است زیرا برای ایجاد هر یک از این ذرات شرایط تشکیل خاصی وجود ندارد. تاکنون تلاش‌هایی برای ساخت الماس (کربن با هیبرید sp^3) به روش هیدروترمال با موفقیت انجام شده است که توانسته‌اند دانه‌های بلور الماس را ایجاد کنند و در این راه دانشمندان حتی از بلورهای فلز نیز استفاده کرده‌اند. اما گروهی نیز بدون استفاده از دانه‌های الماس و نیز بلورهای فلزی نشان داده‌اند که می‌توان تحت شرایط هیدروترمال مخصوصاً تحت شرایط شبه طبیعی، رشد، هسته‌زایی و تبلور بلورهای الماس را انجام دهند.

۴-۴-۶. نانولوله‌ها

کشف نانولوله‌های کربنی (CNTs)^۱ در سال ۱۹۹۱ عصر جدیدی بر روی دانشمندان علم مواد و محققان نانوتکنولوژی باز شده است. آن‌ها توانسته‌اند چندین نوع دیگر از نانولوله‌ها را تهیه کرده‌اند. از جمله: باریم تیتانات (BTNT)^۲، استرانسیم تیتانات (SrNTs)^۳، تیتانیم اکسید (TNT)^۴، سیلیکون (SNT)^۵، آنتیموان (SbNTs)^۶، گالیم نیتريد (GNT)^۷ و غیره.

CNT ها خواص الکتریکی و مکانیکی دارند. آن‌ها مواد اولیه و قالب‌هایی برای ساخت وسایل میکروالکترونیک و ماکرو - نانوالکترو مکانیکال هستند. در دیواره‌های کربنی نانولوله‌های کربنی، پیوندهای دوگانه و یک گانه، باعث ایجاد شکل پلیمری کربن می‌شوند. داشتن رزونانس در طول ساختار کربنی باعث شده تا نانولوله‌های کربنی خواص اپتوالکتریکی مشابه پلیمرهای دارای رزونانس را از خود نشان می‌دهند.

معمولاً CNT ها به روش CVD در حضور یک کاتالیزور فلزی تهیه می‌شوند. اگرچه این مواد به روش پیرولیز هیدروکربن‌ها نیز تهیه می‌شوند، اما در این روش بازده بسیار پایین است. همچنین نیازمند به حضور نانوذرات فلزی است. مکانیسم رشد این روش مشابه روش فاز گاز در دمای بالا و تحت خلا و یا اتمسفر بی‌اثر است. روش‌های هیدروترمال می‌تواند یک روش برای ساخت نانوبلورهای کربنی باشد.

در طبیعت در صخره‌های با منبع هیدروترمال، مقداری MWCNT^۸ نیز یافت شده است. قبلاً تشکیل MWCNT در مایعات هیدروکربنی در شرایط فوق بحرانی مشاهده شده‌اند که همراه با مقادیر بسیار زیادی از کربن آمورف به صورت جامدات به هم فشرده وجود داشته‌اند. مقاله‌ای اخیراً گزارش داده که در زغال سنگ و سنگ‌های کربناتی MWCNT وجود دارد.

گروه جاگوتسی نانولوله‌های کربنی را به روش هیدروترمال تهیه کرده است. مخلوط پلی اتیلن فشرده (PE)^۹ و یا اتیلن گلیکول (EG)^{۱۰} به همراه پودر نیکل و آب در کپسولی از طلا مهر و موم کرده و در دما و فشار بالا قرار داده‌اند. همچنین این محققان پیشنهاد کرده‌اند که می‌توان از منابع مایع، جامد و یا گازی، به عنوان منبع کربن استفاده کرد. شکل (۴-۲۸) تصاویر TEM محصول بدست آمده از مخلوط پودر نیکل / آب / PE است. این محققان چهار نوع ذره را در این محصول دیده‌اند:

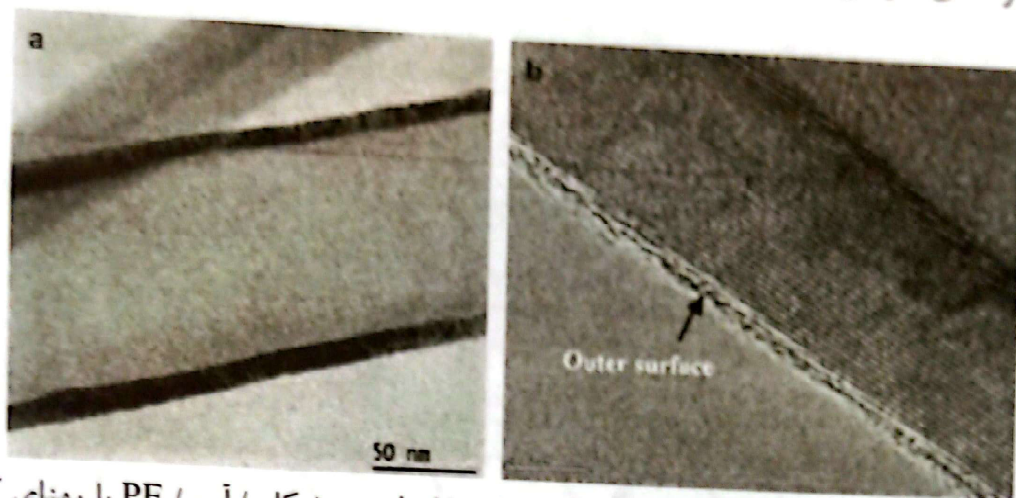
۱- لوله‌های با قطر ۷۰-۱۵۰ نانومتر

- 1- Carbon nanotubes
- 2- Barium titanate nanotube
- 3- Strontium titanate nanotubes
- 4- Titania nanotube
- 5- Silicon nanotube

۲- لوله‌های که روی سر آن‌ها Ni وجود دارد

۳- لوله‌های سر بسته

۴- کره‌های کربنی



شکل ۴-۲۸. تصاویر TEM نانولوله‌های کربنی تهیه شده از مخلوط پودر نیکل / آب / PE با پهنای کانال ۹۵ nm و ضخامت دیواره‌ی تقریباً ۱۰ nm. (a) تصویر لایه‌ی شبکه (b) تصویر HRTEM ساختار دیواره‌ی گرافیتی.

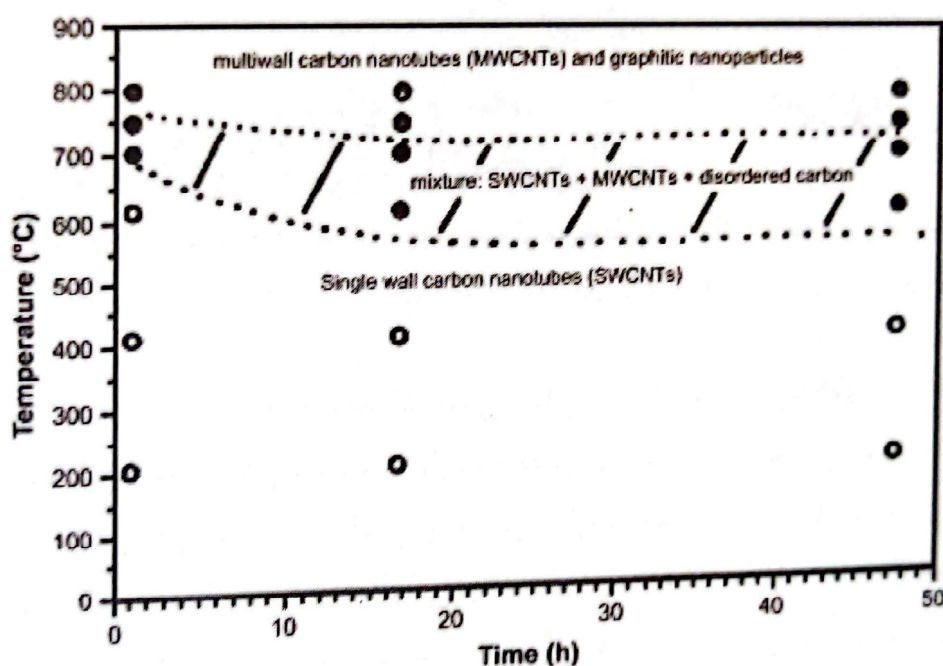
لوله‌های بدست آمده کم‌ترین محدوده گرافیتی شدن را دارند. نانولوله‌های در اندازه ۵۰-۱۰۰ نانومتر تمایل بیشتری به در هم پیچیدن دارند و بدین وسیله شناخته می‌شوند اما میکرو لوله‌ها بیشتر تمایل به کشیدگی همراه با کمی پیچیدن دارند. تصاویر TEM تمام لوله‌ها، باز اند و دارای پیچیدگی کم‌اند و لایه‌های گرافیکی به خوبی مشاهده می‌شود. در لوله‌هایی که قطر بیرونی آن‌ها در محدوده ۵۰-۱۵۰ نانومتر است لایه‌های گرافیتی در برخی اوقات مشاهده می‌شود و زاویه بین لایه بیرونی و درونی کمی دارند. پژوهشگران بیان داشته‌اند که فاز مایع بسیار چگال، باعث ایجاد کربن به هم فشرده می‌شود. همچنین به ایجاد پدیده‌های مختلفی می‌انجامد. این نکته بیان می‌کند که در ساخت ساختار لوله‌ای، خطای بزرگی وجود دارد.

یاشیمورا^۱ به همراه گروه خود بر روی تکامل تدریجی نانوساختارهای CNT تحت شرایط هیدروترمال مطالعه کرده‌اند. آن‌ها مقداری از SWCNT^۲ (Bucky-USA) را در اتوکلاو از نوع Tuttle (از جنس طلا) ریخته و آن را با آب دوبار تقطیر پر کرده‌اند. دمای آزمایش از ۲۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد متغیر است و فشار آن ۱۰۰ مگاپاسکال است مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه تا ۴۸ ساعت. تصویر (۴-۲۹) نمودار پایداری SWCNT (دما بر حسب زمان) در آب خالص تحت فشار ۱۰۰ مگاپاسکال را نشان می‌دهد. این مطالعه نشان می‌دهد که SWCNT به تدریج به MWCNT و ذرات پلی هدرال گرافیت تحت شرایط هیدروترمال در بالای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تبدیل می‌شود. بعد از دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در مدت ۴۸ ساعت، SWCNT به طور کامل به MWCNT و نانوذرات پلی هدرال کربنی تغییر کرده است.

1- Yoshimura

2- Single wall carbon nanotubes

موتیایی^۱ و همکارانش لوله‌های کربنی و MgO را توسط واکنش کربن دی اکسید با Mg در یک محفظه‌ی بسته به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بدست آورده‌اند. فشار محاسبه شده در محفظه تقریباً ۱۰ کیلو بار است. بعد از ساخت محصول MgO با محلول آبی HCl شستشو داده می‌شود و CNT و فولرن باقی می‌مانند. لی^۲ و همکارانش، نانولوله‌های کربنی را در تولوئن فوق بحرانی (که به عنوان منبع کربن و نیز حلال واکنش شیمیایی است) در حضور فروسن، Fe و یا نانوبلورهای FePt به عنوان کاتالیزور رشد دهنده، در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار تقریبی ۱۲/۴ مگاپاسکال تهیه کرده‌اند.



شکل ۴-۲۹. نمودار پایداری (دما- زمان) SWCNT در آب خالص تحت فشار ۱۰۰ MPa

خواص CNT با دوسر باز و رقیق شده بسیار جالب است، مخصوصاً هنگامی که در سیستم‌های دارورسانی استفاده می‌شود. به همین دلیل چانگ^۳ و همکارانش برای اولین بار با استفاده از آب فوق بحرانی در حضور و نیز عدم حضور اکسیژن رقیق کردن و باز شدن MWCNT را بررسی کرده‌اند. آن‌ها اثر متغیرهایی مثل فشار، دما و مدت زمان آزمایش را در باز کردن MWCNT بررسی کرده‌اند. حضور اکسیژن کمک بزرگی، در رقیق سازی MWCNT داشته است. در سال‌های اخیر نانولوله‌های کربنی با کمپلکس‌های مختلف و مولکول‌های بیولوژیکی کپسوله شده است. ترکیب آن‌ها با مواد پلیمری، خواص زیستی و اپتوالکتریکی ویژه‌ای دارد. اگرچه تکنیک هیدروترمال برای تولید چنین مواد پیشرفته‌ای دارای برخی مزایا است، اما دارای عیوبی نیز است. تاکنون هیچ گزارش و مقاله‌ای مبنی برای تهیه SWCNT ها یافت نشده است. همچنین تولید صنعتی نانولوله‌ها از طریق این روش، هیچ‌گاه مانند روش فاز بخار (CVD)

1- Motiei

2- Lee

3- Chang

نیست. اگرچه می‌توان به روش هیدروترمال نانولوله‌های بسیار خالص با قدرت کنترل قطر لوله و ساختار آن ساخت.

اخیراً زائو و همکارانش فیلم‌های نازک باریم تیتانات و نانولوله‌های باریم استرانسیم تیتانات بر روی سطوح تیتانیم گزارش داده‌اند. محلول 0.1m باریم هیدروکسید ($\text{pH} = 13/4$) و مخلوط باریم هیدروکسید و استرانسیم هیدروکسید ($\text{pH} = 13/2$) با نسبت مولی یکسان در آب دیونیزه‌ی عاری از CO_2 در اتوکلاو سرنگی شکل تفلونی قرار داده‌اند. فویل‌های تیتانیم آندایز شده در بالای سرنگ‌ها قرار می‌گیرد. اتوکلاوها در کوره‌ایی با دمای 200°C به مدت 30min - 200 قرار می‌گیرند. سپس بستر تیتانیم از روی سرنگ‌ها برداشته می‌شود و با آب دیونیزه عاری از CO_2 شسته و خشک می‌شود. این کار می‌تواند با نسبت‌های مختلف باریم به استرانسیم انجام شود. کسر مولی باریم و استرانسیم در فیلم‌های BST با محلول منبع، یکسان نیست.

یان^۱ و همکارانش نانوبلورهای باریم تیتانات را از طریق نوبلوری هیدروترمال نانوکریستال‌های BaTiO_3 تهیه کرده‌اند. واکنش هیدروترمال ذرات بسیار خالص با شکل و اندازه‌های کنترل شده با پخش شدگی مناسب ایجاد می‌کند. با تغییر در دمای واکنش و مدت زمان آن، اندازه و شکل ذرات نیز تغییر می‌کند. اندازه متوسط ذرات از 30 تا 80 نانومتر متغیر است که در محدوده دمایی 180 - 240 درجه سانتی‌گراد در مدت زمان 3 ساعت بدست آمده‌اند.

زاو^۲ و همکارانش نانوبلورهای BaTiO_3 را تحت شرایط هیدروترمال بدست آورده‌اند. نانوبلورهای باریم تیتانات با استفاده از باریم هیدروکسید و تیتانیم هیدروکسید به عنوان مواد اولیه تهیه شده‌اند. pH محیط با استفاده از NH_4OH ، 4N در $8/5$ نگه داشته شده است. به طور مشابه با استفاده از باریم هیدروکسید و تیتانیم دی اکسید با حلال KOH در دمای 220 درجه سانتی‌گراد به مدت 3 روز، ذراتی در حدود 200 نانومتر تهیه شده است.

گزای و همکارانش بیسموت تیتانات را با استفاده از ایزوپروپانول در شرایط هیدروترمال تهیه کرده‌اند. نانوبلورهای کروی $\text{Bi}_2\text{TiO}_{20}$ با استفاده از $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ در دمای 140 درجه سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت بدست آمده‌اند. قطر این ذرات در حدود 10 نانومتر بوده است.

در سال‌های اخیر نانوساختارهای سیلیکون به دلیل کاربرد آن‌ها در وسایل اپتوالکترونیکی مورد توجه واقع شده است. تولید نانولوله و نانوسیم‌های سیلیکون در دمای 50 درجه سانتی‌گراد به مدت 60 دقیقه در حضور محلول HF و AgNO_3 انجام شده است. تشکیل نانوساختارهای واسطه‌ای Si ، ایجاد نانوسیم‌های مثلثی شکل Si را بر عهده دارد. قطر نانوسیم‌ها از 200 - 300 نانومتر است. بر روی هر نانوسیم یک لایه از Ag قرار دارد و انتهای آن باز است.

۴-۴-۷. هیدروکسی آپاتیت^۱ (HAp)

هیدروکسی آپاتیت با فرمول شیمیایی $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ کاربرد گسترده‌ای در پزشکی دارد. این ماده یکی از مهم‌ترین مواد زیست سازگار است و مشابه ترکیبات معدنی موجود در بافت‌ها (مثل دندان و استخوان‌ها) است. این ماده معمولاً در ساخت مواد بیوسرامیک‌های HAp متخلخل و چگال استفاده می‌شود.

استفاده‌های عمومی این ماده عبارتند از: استفاده در کامپوزیت‌های مستحکم و زیست سازگار، پوشش روی فلزات، پرکننده‌های بافت‌های انسانی. محققان تلاش گسترده‌ایی را برای تهیه HAp به روش هیدروترمال (با نظر به مفاهیم مهندسی بر پایه اصول ترمودینامیک) داشته‌اند. شرایط آزمایش بر پایه پیوندهای فاز درون سیستم $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ در دمای ۲۵-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد است. پودرهای HAp در اتوکلاو چرخان در دمای ۲۰۰-۲۵ درجه سانتی‌گراد و با روش مکانوشیمیایی - هیدروترمال در آسیا چند حلقه‌ای در دمای اتاق بدست آمده‌اند. اندازه و شکل ذرات HAp که به روش هیدروترمال تهیه شده است، از طریق متغیرهای ترمودینامیک و غیر ترمودینامیکی مانند دمای واکنش، مواد افزودنی و سرعت چرخش قابل کنترل است. با روش هیدروترمال می‌توان، ذرات سوزنی شکل با اندازه ۲۰-۳۰۰ نانومتر را تهیه کرد.

محققان بسیاری به طور گسترده بر روی ساخت HAp کار می‌کنند، که بیشتر این محققان دانشمندان علم مواد اند و موضوع بیشتر مقالات آن‌ها، کنترل نسبت اجزا HAp است. روش هیدروترمال برای ساخت این مواد مزایای بسیاری نسبت به سایر روش‌ها دارد. در سال‌های اخیر بر روی تهیه کربنات / منیزیم / استرانسیم مطالعه فراوانی شده است که منیزیم و کربنات همراه با کلسیم فسفات پروتئین‌های غیر آلی را ایجاد می‌کند. این مواد به عنوان ترکیبات طبیعی استخوان‌ها، استفاده می‌شود.