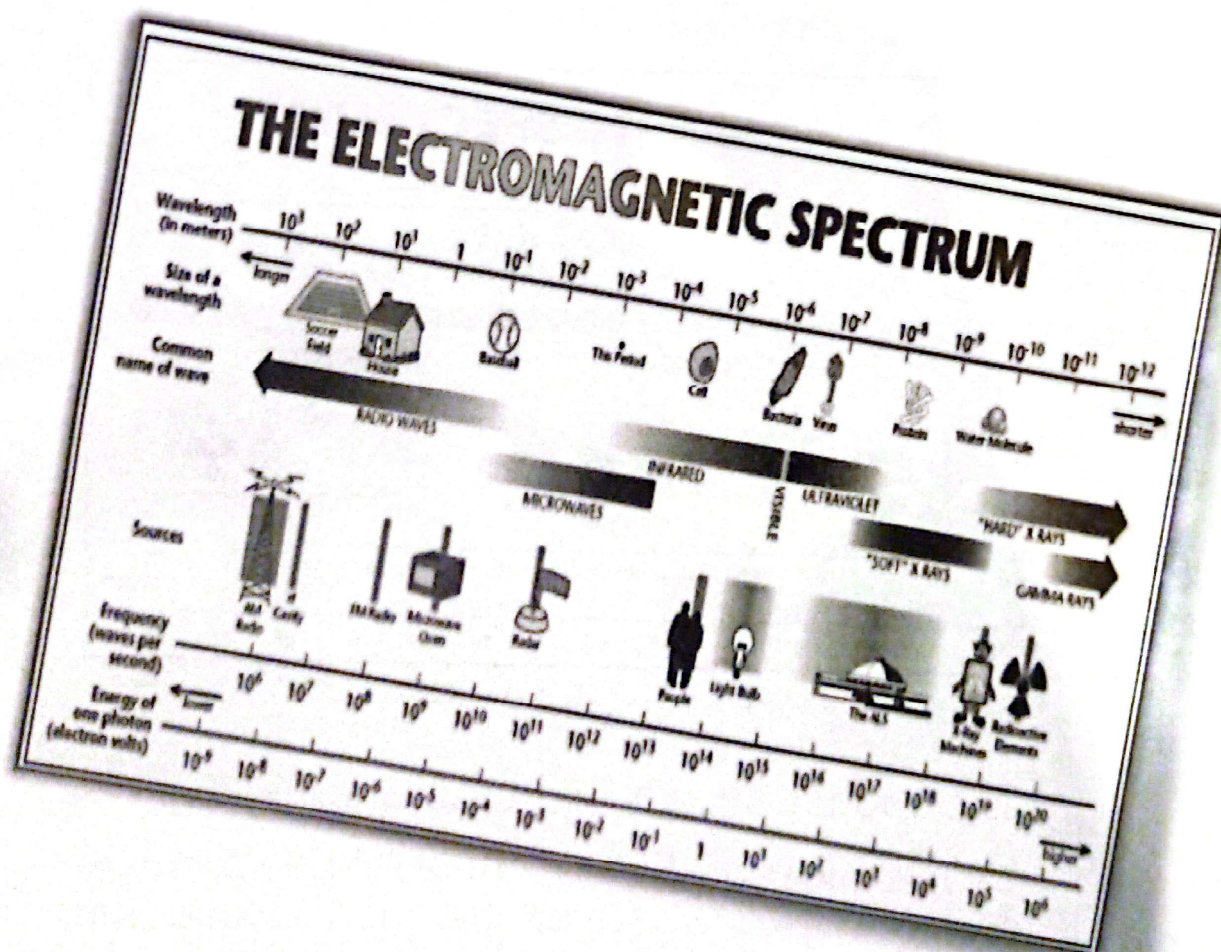


فصل یازدهم:

امواج میکرو

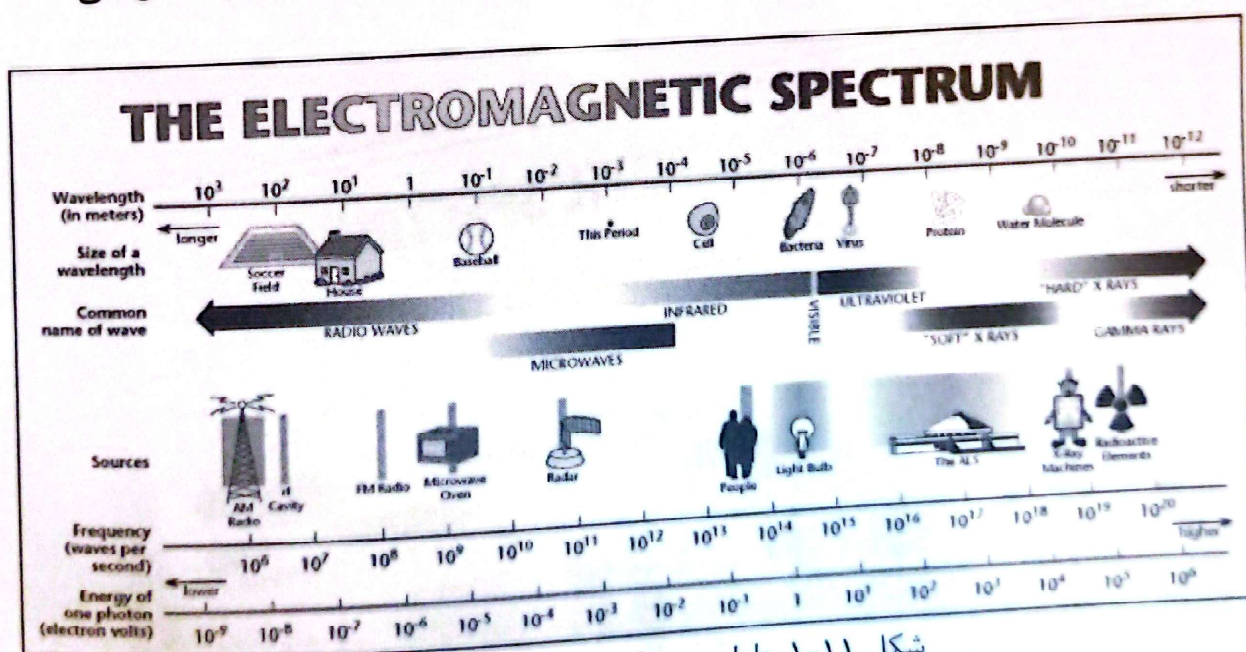
استفاده از امواج میکرو به عنوان روش گرمایشی و کاربرد آن در شیمی، از سال ۱۹۸۶ به خصوص پس از کارهای مینگوس شروع شد. امواج میکرو برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های آلی استفاده می‌شود. استفاده از امواج میکرو به دلیل سرعت بالا، سادگی و انرژی بسیار زیاد آن است. ماهیت برهم‌کنش امواج میکرو با واکنش‌دهنده‌ها در طی فرایند ساخت مواد نامشخص است. اگر چه انتقال انرژی امواج میکرو به مواد از طریق رزونانس و یا آسایش صورت می‌گیرد و در نتیجه ماده سریع گرم می‌شود. این یافته به طور گسترده‌ای برای توضیح مکانیسم فرایندها استفاده می‌شود. موارد بسیار زیادی برای کاربرد امواج میکرو در شیمی آلی گزارش شده است. اخیراً پودرهای فلزی بدون استفاده از قوس الکتریکی و با استفاده از دمای بسیار بالای امواج میکرو تهیه شده‌اند. تعدادی از کالکوزنیدهای فلزی توسط فرایند حالت جامد با استفاده از امواج میکرو تهیه شده‌اند. با استفاده از این روش نمی‌توان نانوذرات را در حالت جامد تهیه کرد بلکه فرایندهای امواج میکرو، در حالت محلول نانوذرات را ایجاد می‌کنند.^۱



۱۱-۱. مقدمه

امواج میکرو^۱، امواج الکترومغناطیسی‌اند که طول موج آن‌ها از ۱ میلی‌متر تا ۱ متر (دارای فرکانس ۰/۳ تا ۳۰۰ گیگاهرتز) اند. قسمتی بزرگی از طیف امواج میکرو برای ارتباطات استفاده می‌شود.

اگر طول موج‌های موجود در فضای آزاد را به صورت شکل (۱۱-۱) نمایش داده شود. امواج مایکرو در گستره فرکانسی ۳۰۰ میکروهرتز تا ۱۰۰۰ مگاهرتز در نظر گرفته می‌شوند. در واقع کران پایین محدوده فرکانسی مایکروویو، ناحیه فرکانس رادیو و تلویزیون (امواج FM و AM) و کران بالایی آن، امواج مادون قرمز و نورهای مرئی می‌باشد. با توجه به نزدیکی فرکانس امواج مایکروویو به فرکانس نور مرئی، می‌توان از روش‌های نوری جهت طراحی آنتن‌ها و عدسی‌های مایکروویو استفاده کرد. جدول (۱۱-۱) گستره طیف امواج الکترومغناطیس را نشان می‌دهد.



شکل ۱۱-۱. طول موج‌های موجود در فضای آزاد

پنجره‌هایی وجود دارند که فقط به امواج ۹۰۰ مگاهرتز تا ۲/۴۵ گیگاهرتز برای تولید گرمایی حاصل از امواج میکرو اجازه‌ی ورود می‌دهد. گرمای حاصل از این امواج از اوایل سال‌های دهه ۱۹۴۰ شناخته شد و برای پختن غذا به صورت صنعتی به طور موفقیت‌آمیزی استفاده شد.

استفاده از امواج میکرو به عنوان روش گرمایشی و کاربرد آن در شیمی از سال ۱۹۸۶ به خصوص پس از کارهای مینگوس^۱ شروع شد.

جدول ۱-۱۱. گستره طیف امواج الکترومغناطیس

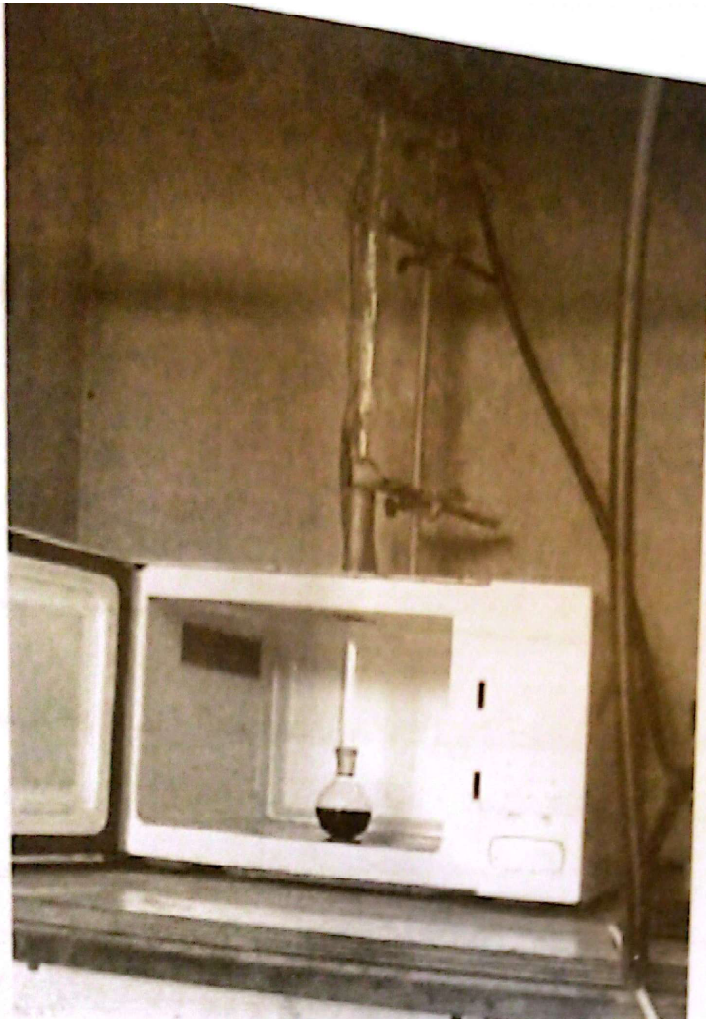
Region	Wavelength (cm)	Frequency (Hz)	Energy (eV)
Radio	> 10	$< 3 \times 10^9$	$< 10^{-5}$
Microwave	$10 - 0.01$	$3 \times 10^9 - 3 \times 10^{12}$	$10^{-5} - 0.01$
Infrared	$0.01 - 7 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{12} - 4.3 \times 10^{14}$	$0.01 - 2$
Visible	$7 \times 10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	$4.3 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$	$2 - 3$
Ultraviolet	$4 \times 10^{-5} - 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{17}$	$3 - 10^5$
X-Rays	$10^{-7} - 10^{-9}$	$3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{19}$	$10^5 - 10^7$
Gamma Rays	$< 10^{-10}$	$> 3 \times 10^{19}$	$> 10^7$

امواج میکرو برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های آلی استفاده می‌شد. استفاده از امواج میکرو به دلیل سرعت بالا، سادگی و انرژی بسیار زیاد آن است. ماهیت برهم‌کنش امواج میکرو با واکنش‌دهنده‌ها در طی فرایند تهیه مواد نامشخص است. اگرچه انتقال انرژی امواج میکرو به مواد از طریق رزونانس و یا آسایش صورت می‌گیرد و در نتیجه ماده سریع گرم می‌شود. این یافته به طور گسترده‌ای برای توضیح مکانیسم فرایندها استفاده می‌شود. موارد بسیار زیادی برای کاربرد امواج میکرو در شیمی آلی گزارش شده است. اخیراً پودرهای فلزی بدون استفاده از قوس الکتریکی و با استفاده از دمای بسیار بالای امواج میکرو تهیه شده‌اند. تعدادی از کالکوزیندهای فلزی توسط فرایند حالت جامد با استفاده از امواج میکرو تهیه شده‌اند. با استفاده از این روش نمی‌توان نانوذرات را در حالت جامد تهیه کرد بلکه فرایندهای امواج میکرو، در حالت محلول نانوذرات را ایجاد می‌کنند. اخیراً استفاده از امواج میکرو در تهیه مواد غیرآلی در حالت جامد توسط دو محقق مهم این رشته مینگوس و رائو^۲ گزارش شده است. تهیه نانوذرات توسط امواج میکرو به تازگی شروع شده است. هدف از این قسمت استفاده از امواج میکرو منظم در حالت محلول است و بنابراین بر روی واکنش‌هایی که تهیه نانوذرات با استفاده از امواج میکرو پلازما^۳ (MWP) بر عهده دارد، مطالعه نخواهد شد. شکل (۱۱-۲) دستگاه ساده‌ای از آون امواج میکرو است.

1- Mingos

2- Rao

3- Micro Wave Plasma



شکل ۱۱-۲. آون امواج میکرو همراه با سیستم رفلاکس

چائو^۱ و فلیپس^۲ نانوذرات آهن فلزی و اکسید آهن را با استفاده از ترکیب فروسن در ناحیه بعد از تخلیه تهیه کرده‌اند با توجه به فشار کم‌تر و قدرت کم‌تر پلاسما می‌توان آن را به عنوان یک منبع عالی برای ساخت مواد به کار برد. در این روش در فاز گاز نیز قسمتی از واکنش انجام می‌شود که در نتیجه باعث انعطاف‌پذیری این روش در تهیه نانوذرات فلزی می‌شود. در ابتدا معرفی کوتاهی در ارتباط با چگونگی تأثیرپذیری مولکول‌ها از امواج میکرو، داده می‌شود.

امواج میکرو مانند نور نسبت به مواد سه پدیده را ایجاد می‌کنند:

۱. انعکاس
۲. عبور
۳. جذب

به طور عمومی در ارتباط با امواج میکرو ذرات سه دسته‌اند:

۱- امواج میکرو را منعکس می‌کنند. به عنوان مثال فلزات و آلیاژهای (مثل آلیاژ برنج) توده‌ای شکل در نتیجه از این مواد به عنوان هدایت‌کننده‌های این امواج استفاده می‌شود.

۲- امواج میکرو را از خود عبور می‌دهند و نسبت به این امواج شفاف‌اند. مثل کوارتز ذوب شده، زیر کون و چندین نوع شیشه و سرامیک (به شرطی که حاوی فلزات واسطه نباشد)، تفلون و غیره. در نتیجه از این مواد برای ظرف و اتاقک انجام فرایند امواج میکرو استفاده می‌شود.

۳- مواد جاذب امواج میکرو: این گروه، مهم‌ترین دسته از مواد برای ساخت به روش امواج میکرو است. آن‌ها انرژی امواج میکرو را جذب کرده و افزایش سریع دما را در پی دارند. مواد دی‌الکتریکی غیر قطبی که بین دو الکتروود قرار گرفته می‌تواند به عنوان یک نمونه خوب عمل کند.

پلاریزاسیون مواد دی‌الکتریک از مقادیر اندک تا مقادیر زیاد در یک میدان الکتتریکی افزایش می‌یابد. در سطح مولکولی، قطبش پذیری نه به معنای از بین رفتن توزیع الکترونی مولکول و نه به معنای چرخش فیزیکی دوقطبی‌های مولکول است. بلکه در روش امواج میکرو، مواد دی‌الکتریک بصورت قرینه تغییر می‌کند. مقادیر اولیه مواد (ϵ) به توانایی ذخیره بار ماده، بدون توجه به اندازه ذره وابسته است. مقادیر اولیه مواد دی‌الکتریک ثابت یا متغیر در فضای باز مقدار متغیری است و آن را با ϵ_s نشان می‌دهند. موادی که همان دوقطبی دایمی بزرگی دارند ثوابت دی‌الکتریکی بزرگی دارند. زیرا قطبش‌پذیری دی‌الکتریک وابسته به توانایی اولیه دوقطبی‌ها در سازماندهی مجدد خودشان در میدان الکتتریکی به کار برده شده دارد. در فازهای گاز و مایع مولکول‌ها به سرعت می‌چرند و در نتیجه می‌توانند در هر ثانیه 10^6 بار و یا حتی بیشتر نسبت به میدان معکوس شوند. مقادیر اولیه مواد وابسته به فرکانس است و برای یک مایع قطبی فرکانس میدان الکترومغناطیسی از 10^6 هرتز (فرکانس‌های رادیویی) تا 10^{12} هرتز (فرکانس‌های مادون قرمز) تغییر می‌کند. برای مولکول‌های قطبی با وزن مولکولی کم‌تر از صد، فرایند آسایش در ناحیه امواج میکرو (یعنی محدوده فرکانس‌های ۳۰۰ مگاهرتز تا ۳۰۰ گیگاهرتز) اتفاق می‌افتد. اگر فرکانس‌های امواج الکترومغناطیس در ناحیه امواج میکرو (تقریباً 10^9 Hz) باشد، چرخش مولکول‌ها قطبی از تغییرات میدان الکتتریکی عقب می‌افتد. به دلیل تغییرات فاز ترکیب، برای جبران کردن آن از امواج میکرو انرژی دریافت می‌کند و در نتیجه خاصیت دی‌الکتریک ماده از بین می‌رود و انرژی از میدان الکتتریکی به ماده منتقل می‌شود.

مواد قطبی نمی‌توانند فرکانس‌های بالای میدان الکتتریکی را دنبال کنند و در نتیجه مقادیر اولیه مواد در فرکانس‌های بالاتر کاهش می‌یابد و مواد رفتاری شبیه مواد غیرقطبی را نشان می‌دهند.

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (1-11)$$

ϵ' ثابت دی‌الکتریک ماده و ϵ'' فاکتور کاهش نامیده می‌شود. فاکتور کاهش از هدایت ماده ناشی می‌شود. مینگوس از توزیع دمای برای مقادیر اولیه مواد پیچیده استفاده کرده است که نشان داده ϵ'' و ϵ' به زمان آسایش مولکول وابسته‌اند. که زمان آسایش خود به اندازه مولکول و گرانش مایع وابسته است. مینگوس توضیح داده است که برهم‌کنش امواج میکرو با محلول

قطبی هنگامی اتفاق می‌افتد که فرکانس امواج میکرو حدوداً با فرکانس فرایندهای آسایش چرخشی یکسان شود. این فرایندها، پدیده رزونانسی مکانیک کوانتومی این فرایندها نیستند. بین سطوح انرژی چرخشی انتقال صورت می‌گیرد و انتقال انرژی خاص یک مولکول نیست. در شرحی که توسط دبای^۱ صورت گرفته، گرما عموماً به صورت نیروهای جزیی باعث افزایش سرعت چرخش مولکول‌های قطبی می‌شود. پدیده گرم شدن مواد دی‌الکتریک یک پدیده برون پیوندی و برون مولکولی است که در نتیجه انتقال انرژی حتی در صورت یکسان نبودن فرکانس امواج میکرو و زمان آسایش، سریع اتفاق می‌افتد.

این نکته قابل توجه است که بیشتر تحقیقات انجام شده با استفاده از آن‌های امواج میکرو برای ساخت نانو مواد، بر روی استفاده از اتیلن گلیکول به عنوان حلال متمرکز شده است. جدول (۶) در مقاله مینگوس نشان می‌دهد (مرجع ۴) که اتیلن گلیکول، تانژانتی برابر با ۲/۴۵ گیگاهرتز دارد و در نقطه جوش آن (۱۹۳ درجه سانتی‌گراد) این مقدار دو برابر می‌شود که در این شرایط به ماده دی‌الکتریک بسیار عالی تبدیل می‌شود و بنابراین امواج میکرو نفوذ کمی در ماده خواهند داشت. در نمونه‌های فلزی توده‌ای و نیز فیلم‌های فلزی، تغییرات زیاد میدان الکتریکی باعث افزایش احتمال وقوع تخلیه الکتریکی می‌شود. به عبارت دیگر، در پودرهای فلزی تخلیه الکتریکی اتفاق می‌افتد. به دلیل جریان‌های مارپیچی و اثرات پلاسمای غیر مستقر، گرما با سرعت زیاد افزایش می‌یابد که ممکن است تا سرعت 100 KS^{-1} نیز برسد. ایجاد جریان‌های مارپیچ ناشی از ارتباط میدان مغناطیسی متناوب با امواج میکرو است.

۱۱-۲. ساخت نانو مواد با استفاده از امواج میکرو

۱۱-۲-۱. ساخت نانوذرات فلزی

اولین گزارش ساخت نانوذرات فلزات با استفاده از امواج میکرو توسط جیانگ^۲ و همکارانش داده شده است. آن‌ها موفق شدند نانوذرات طلا را با استفاده از امواج میکرو فشار بالا، به همراه الکل به عنوان عامل کاهنده تهیه کنند. رنگ کلئید نانوذرات طلا بنفش متمایل به آبی است. ماکزیمم طیف جذبی کلئید طلا در ۵۸۰ نانومتر است همچنین پیک رزونانس پخش آن در ۵۸۰ نانومتر است. با استفاده از این روش، محلول کلئیدی طلا بسیار پایداری تهیه شده است. همچنین تهیه آن ساده و سریع است.

پلی‌وینیل‌پرولیدون (PVP) پلیمر بسیار خوبی برای کمپلکس‌سازی و پایدار کردن نانوذرات طلا و نقره است. این نانوذرات از طریق کاهش یون‌های Ag^+ و یا AuCl_4^- با N-N دی‌متیل‌فرم‌آمید تهیه شده‌اند. کاهش این مواد می‌تواند تحت رفلکس و یا امواج میکرو قرار بگیرد که البته تهیه نانوذرات به هر یک از این روش‌ها مورفولوژی و پایداری متفاوتی دارد. با استفاده از امواج میکرو کنترل بهتری بر روی فرایند وجود دارد. استفاده از PVP با طول متفاوت، ذراتی با اندازه‌های

یکسان اما با درجات متفاوتی از پایداری ایجاد می‌کند. همچنین کلوئیدها در اتانول ماه‌ها پدیدارند اما در آب پایداری کمی دارند. آلیاژها نیز می‌توانند توسط روش امواج میکرو تهیه شوند. از ماده زیر تحت شرایط اکسید و احیا کامپوزیت‌های کربنی تولید می‌شود.

با استفاده از امواج میکرو می‌توان نانو کامپوزیت کربنی Pt.Ru/Valcan را تهیه نمود. این کامپوزیت شامل نانوذرات آلیاژی PtRu است که به مقدار بسیار خوبی در محافظ کربنی پخش شده است. دو نوع نانو کامپوزیت شامل ۱۶ یا ۵۰ wt % کل فلز و قطر متوسط نانوخوشه آلیاژها ۳/۴ یا ۴/۵ نانومتر است که فقط ۱۰۰ تا ۳۰۰ ثانیه تحت تابش امواج میکرو قرار گرفته‌اند.

واکنش پلی‌ال توسط گروه فایوت^۱ توسعه یافت. از این روش بیشتر برای ساختن نانوذرات فلزی استفاده می‌شد. در سال‌های ۱۹۸۰، فایوت و همکارانش از اتیلن‌گلیکول به عنوان حلال و عامل کاهنده برای تهیه ذرات زیر میکرونی فلزات واسطه استفاده کردند. مکانیسم این واکنش هنوز به طور کامل درک نشده است. اما دریافته‌اند که واکنش کاهش براساس تجزیه‌ی اتیلن‌گلیکول و تبدیل آن به دی‌استیل است. باید خاطر نشان کرد که نانوفازهای کالکوزنید را نیز می‌توان توسط واکنش پلی‌ال تهیه کرد.

فلزات نجیب بهترین گزینه برای بررسی مکانیسم واکنش پلی‌ال است. به طور متداول از بین فلزات نجیب، پلاتین استفاده می‌شود. کلوئیدهای پلاتین پایدار شده با پلیمر، توسط وایو^۲ و همکارانش تهیه شد. این ذرات تقریباً کروی شکل بوده و با استفاده از روش گرمادهی دی‌الکتریک امواج میکرو تهیه شده‌اند. قطر متوسط این ذرات ۲-۴ نانومتر است. با توزیع اندازه کوچک که در شرایط بهینه شده بدست آمده است.

همچنین همان گروه با استفاده از روش پلی‌ال، خوشه‌های پایدار شده با پلیمر Pt, Ir, Rh, Au, Pd و Ru را با روش تابش امواج میکرو در آون میکروویو تهیه شده، تهیه کرده‌اند. خوشه‌های کلوئیدی تهیه شده، قطر متوسط کوچک و توزیع اندازه باریکی دارند. روش استفاده از امواج میکرو در مقایسه با سایر روش‌های حرارتی از نظر حرارتی همگن‌تر و سریع‌تر است. اگرچه اثرات گرمایی آن مشابه آن‌ها است. با استفاده از این روش می‌توان نانوذرات فلزی را به مقدار بسیار زیاد تهیه کرد.

کومارنی^۳ و همکارانش از واکنش پلی‌ال برای تهیه نانوذرات Pt و Ag استفاده کردند. آن‌ها از ظرفی دوجداره استفاده کردند که فضایی بین دو دیواره ظرف وجود داشت که پوشش پلی‌اترایمید بر روی پوششی از جنس تفلون درون ظرف قرار دارد. پیش‌ماده (اسید کلروپلاتینات یا نقره نیترات) با اتیلن‌گلیکول و پلی‌N-وینیل-۲-پیرولیدین با استفاده از وزن‌های مولکولی متفاوت در حضور و یا عدم حضور سدیم‌هیدروکسید مخلوط شدند. واکنش در ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ۱۵ دقیقه در سیستم میکروویو انجام شد. ذرات بزرگ پلاتین ۱۰۰-۴۰۰ و ۵۰-۱۵۰ نانومتر که با وزن‌های مولکولی PVP به ترتیب ۸۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ بدست آمدند. ذرات

1- Fivet

2- Yu

3- Komarneni

بی شکل پلاتین با اندازه کمتر از ۴۰ نانومتر با استفاده از PVP به وزن مولکولی ۴۰۰۰۰ تهیه شده‌اند. ذرات نقره بدست آمده به صورت رشته‌ای بودند. رشد این ذرات با افزایش وزن مولکولی PVP کاهش می‌یابد. PVP با وزن مولکولی ۱۳۰۰۰۰۰ بدون استفاده از سدیم هیدروکسید، ذرات ۱۰۰ نانومتری نقره ایجاد می‌شود.

در تحقیق دیگری نانوذرات نقره زرد رنگ توسط امواج میکرو فشار بالا و با استفاده از پلی‌اکریل‌آمید به عنوان کاهنده و پایدارکننده، تهیه شده‌اند. پیک جذبی ماکزیمم ۴۲۱/۶ نانومتر و قوی‌ترین پیک رزونانس پخش ۴۷۰ نانومتر است. داده‌های تجربی نشان داده‌اند که نانوذرات نقره به خوبی پخش شده‌اند و محلول کلئیدی، پایداری خوبی دارد. قطر متوسط این ذرات ۶۶ نانومتر است. این روش ساخت سریع و مناسب است.

۱۱-۲-۲. ساخت نانوذرات اکسید فلزات

اولین تحقیق توسط کومارنی و همکارانش انجام شده است. آن‌ها با استفاده از فرایند هیدروترمال و نیز امواج میکرو بلور اکسیدهایی مثل TiO_2 ، Zr_2O و Fe_2O_3 و نیز اکسیدهای دوتایی مانند KNbO_3 و BaTiO_3 را تهیه کرده‌اند. اهمیت این تحقیق در این است که با استفاده از این تکنیک، پودر بسیار ریز این مواد را تهیه کرده‌اند. اثر پارامترهای مختلفی مانند غلظت، نوع مواد شیمیایی، زمان و دما بر روی سینتیک تبلور از فازهای بالا و در شرایط امواج میکرو - هیدروترمال با استفاده از فرکانس ۲/۴۵ گیگاهرتز امواج میکرو بررسی شده است. تحقیق دیگری توسط دانگ^۱ و همکارانش انجام شده است. در این تحقیق ذرات بی‌شکل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با اندازه زیر میکرون از هیدرولیز نمک‌های آهن که در اوره پخش شده‌اند، با استفاده از کاهش توسط امواج میکرو، تهیه شده‌اند. محلول FeCl_3 و $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ در ارلن مایری با هم مخلوط شده و برای رسیدن به تعادل از رفلکس استفاده می‌شود. سپس مخلوط را درون استوانه قرار داده و برای مدت زمان مشخصی تحت تابش امواج میکرو (۲/۴ گیگاهرتز و ۵۰۰ وات) قرار داده می‌شود. در حین تابش ظرف، درون حمام آب با دمای ۹۴ درجه سانتی‌گراد قرار دارد. ذرات بدست آمده شبه کروی و با اندازه ۷۵ نانومتر است. می‌توان از نمک $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ نیز به عنوان منبع آهن استفاده شود.

پالکیک^۲ توانست اکسید آهن (Fe_2O_3) بی‌شکل را توسط پیرولیز آهن پنتااکسید $\text{Fe}(\text{CO})_5$ در محلولی از کلروبنزن به عنوان حلال و تحت اتمسفر هوا با کمک امواج میکرو تهیه کند. زمان واکنش ۲۰ دقیقه است. قطر ذرات تهیه شده ۲/۳ نانومتر است اگرچه ذرات کلوخه شده با قطر ۲۵-۴۰ نانومتر نیز در نمونه بدست آمده، مشاهده شده است.

هان^۳ و همکارانش بر روی اثرات امواج میکرو بر روی تشکیل نانوذرات اکسید آهن در واکنش هیدرولیز FeCl_3 به همراه NaH_2PO_4 مطالعه کرده‌اند. ذرات بدست آمده، شبیه اسپینل

هماتیت است. آن‌ها دریافته‌اند که سرعت این واکنش بسیار زیاد است و شرایط واکنش مانند اسیدیته محلول، غلظت نسبی ترکیبات و شدت امواج میکرو تأثیر مهمی بر روی شکل و نیز اندازه ذرات دارد.

نانوذرات شبه مکعبی و اسپینل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ از محلول‌های نمک Fe^{3+} بدست آمده است. در این روش ذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ اندازه کوچک‌تر و توزیع اندازه بهتری دارند. یون‌های غیرآلی مثل H^+ ، OH^- و NaF بر روی سرعت رسوب‌گذاری ذرات اسپینل $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و افزایش هیدرولیز یون‌های فریت، موثر است.

۳۷۵

همچنین می‌توان از محلول فریک کلرید، پلی‌اتیلن‌گلیکول ۲۰۰۰ و اوره با کمک امواج میکرو نانوذرات آمورف Fe_2O_3 را با اندازه ۲-۳ نانومتر بدست آورد.

نانواکسیدهای دیگری نیز مانند CeO_2 ، TiO_2 و ZrO_2 و اکسیدهای قلع را توسط این روش تهیه کرد. گروه زائو^۴ نانوذرات CeO_2 را توسط دو روش تهیه کرده‌اند: سونوشیمیایی و امواج میکرو. پیش ماده‌ها به صورت محلول‌های آبی شامل $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (هگزامتیلن‌تترآمین) و پلی‌اتیلن‌گلیکول ($\text{PEG } M_w = 19,000$) است. اثرات قدرت امواج میکرو و زمان واکنش بر روی تشکیل نانوذرات CeO_2 بررسی شده است. وقتی قدرت امواج در محدوده ۱۰-۴۰ درصد است، نانوذرات CeO_2 هم‌اندازه و هم‌شکل‌اند. در قدرت بالاتر از ۵۰ درصد، محلول شروع به جوشیدن می‌کند.

در زمان واکنش کمتر از ۵ دقیقه، محلول شفاف است و محصول تشکیل نشده است. اما در ۸ دقیقه محلول زرد رنگ و کدر می‌شود و نشان می‌دهد که محصول تشکیل شده است. بعد از ۱۰ دقیقه واکنش کامل می‌شود و بازده واکنش بالاتر از ۹۰ درصد است. اگر زمان واکنش ۳۰ دقیقه و یا بیشتر شود بازده واکنش افزایش نمی‌یابد و شکل و اندازه ذرات تقریباً تغییری نمی‌کند. توزیع اندازه ذرات بسیار کوچک است و میانگین اندازه ذرات $2/8$ نانومتر است که می‌توان از این روش برای تهیه نانوذرات CeO_2 به صورت تجاری استفاده کرد.

نانوذرات اکسید زیرکونیوم (ZrO_2) با اضافه کردن NaOH به محلول آبی زیرکونیل کلرید تحت شرایط امواج میکرو - هیدروترمال تهیه می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات تتراگونالی بس‌بلور با افزایش غلظت NaOH ، افزایش می‌یابد. غلظت محلول آبی ZrOCl_2 ۱M است.

ذرات تهیه شده، بسیار کوچک، توزیع اندازه بسیار کوچک و از نظر شیمیایی به طور خوبی همگن است. شرایط آزمایش ۲۰۰psi به مدت ۲ ساعت است. زمان، فشار و قدرت امواج از طریق کامپیوتر کنترل شده است. اندازه ذرات از ۱۶ نانومتر برای ZrOCl_2 با غلظت ۰/۵ M، تا ۹ نانومتر برای غلظت ۱M تغییر می‌کند.

- 1- Ceria
- 2- Titania
- 3- Zirconia
- 4- Zhu

نانوذرات SnO_2 با اندازه ۳ نانومتر از محلول آبی SnCl_4 و اوره با کمک امواج میکرو تهیه شده‌اند. باندگپ این ذرات ۴/۵ الکترون‌ولت است که از طریق اندازه‌گیری اپتیکی این نانوذرات بدست آمده است. با استفاده از تصاویر HRTEM، اندازه ذرات در حدود ۳ نانومتر تخمین زده شده است.

ساخت تیتانیوم اکسید با کمک فرایند امواج میکرو - هیدروترمال توسط کومارنی انجام شده است. منبع تیتانیوم محلول TiOCl_2 است. اندازه ذرات و شکل آن‌ها توسط تغییر پارامترهای متفاوتی مثل غلظت، pH، فشار (یا دما)، زمان و انواع آنیون‌ها کنترل می‌شود.

مزیت اصلی این روش سرعت بسیار بالای تبلور و سرعت بالای افزایش دما است. بازده این واکنش ۹۵ درصد از فاز روتیل است که نشان می‌دهد. واکنش در این شرایط به طور نسبتاً کامل انجام شده است. TiOCl_2 با کاهش بیشتر به مخلوطی از فازهای آناتاز و روتیل تبدیل می‌شود.

نانوذرات CuO با اندازه متوسط ۴ نانومتر تهیه شده‌اند مواد اولیه محلول مس (II) استات و سدیم هیدروکسید و اتانول به عنوان حلال است. این ذرات دارای شکل منظم، توزیع اندازه‌ی بسیار کم و خلوص بالا است. باندگپ این ذرات ۲/۴۳ الکترون‌ولت است. کومارنی تحقیقات بسیار زیادی در این زمینه داشته است و یکی از مهم‌ترین دانشمندان در این زمینه است.

۱۱-۳. نتیجه گیری

مهم‌ترین مزیت این روش، کاهش زمان واکنش است. واکنش با استفاده از این روش ساده است و این روش می‌تواند به طور مستقیم و یا از سیستم رفلکس استفاده شود. در هر صورت این روش به تنهایی و یا با رفلکس ساده است و روش آزمایش آن بسیار ساده انجام می‌شود.

امواج میکرو واکنش همگنی است. فرایند در درون ظرف شیشه و به صورت تناوبی انجام می‌شود. در حالی که در فرایندهای عادی، خلاف این حالت است. شیب غلظت و دما در واکنش امواج میکرو وجود ندارد. به دلیل اثرات ویژه امواج میکرو، انجام واکنش تحت تابش امواج میکرو، محصولات متفاوتی نسبت به سایر روش‌های گرمایشی معمولی دیگر تولید می‌کند. مطالعات بیشتر بر روی سینتیک این واکنش‌ها نشان داده است که از همان توابع ترمودینامیک و سینتیک واکنش‌های عادی پیروی می‌کند. در فرایندهای امواج میکرو پیش ماده می‌تواند با سرعت بسیار بالایی، گرم شود و در نتیجه دمای مواد واکنش‌دهنده، از اطراف آن بسیار بالاتر است و از این نظر مشابه روش سونوشیمیایی است. در روش سونوشیمیایی نیز نقاط داغ بعد از ترکیدن حباب‌های تشکیل شده بوجود می‌آید. در واکنش‌های پلی‌ال در مرحله اول ذرات بسیار کوچک تشکیل می‌شود. نقاط داغ محلول اتیلن گلیکول ۶۰۰-۷۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

تفاوت بین روش سونوشیمیایی و امواج میکرو این است که، در روش امواج میکرو تماس مستقیمی بین منبع انرژی و محلول وجود ندارد در حالی که در روش سونوشیمیایی نوک دستگاه درون محلول قرار دارد.

در واکنش امواج میکرو در دماهای بالاتر از دمای جوش محلول می‌توان واکنش را کنترل کرد. این در حالی است که از همان وسایل و تجهیزات پیشین استفاده می‌شود. بر طبق گزارشات مهندسی دما در یک واکنش با حلال آبی معمولی می‌تواند تا ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر از نقطه جوش حلال افزایش یابد.