

جلسات ۹: درس فناوری ذره

گردآوری: دکتر مریم حسینی زری

• روشن پچینی^۱

در این روش یک محصول جامد آمورف، طی یک سری واکنش‌های شیمیایی پیچیده بین لیگاندهای چند بازی و اسیدهای هیدروکربوکسیلیک که شامل حداقل یک گروه هیدروکسیل می‌باشند، طی حرارتدهی در دمای 120°C - 130°C از زمینه محلول ایجاد می‌شود. در این روش نیز به یک مرحله عملیات حرارتی در دمای 1200°C - 1250°C تحت اتمسفر ضعیف احیایی نیاز می‌باشد. Aitasalo [۲۹] در سال ۲۰۰۴ میلادی سنتز فسفرهای بر پایه آلومینات قلیایی خاکی را با استفاده از این روش مورد مطالعه قرار داد. در این روش نیز محصول بدست آمده از واکنش‌های شیمیایی، مورد عملیات حرارتی در دمای حدود 1200°C و در حضور اتمسفر احیایی ضعیف قرار می‌گیرد. از اصلی‌ترین مشکلات این روش همزدن رزین مورد استفاده دارای ویسکوزیته زیاد می‌باشد. او موفق شد با استفاده از این روش فاز هگزاگونال فسفر $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ را در دمای 900°C و تک فاز منوکلینیک آن را در دمای 1250°C سنتز کند.

• روشن مایکروویو^۲

یکی از فرآیندهای جدیدی که برای رسیدن به پارامترهای مورد نظر ابعادی و صرفه جویی انرژی و زمان بکار می‌رود روش (واکنش شیمیایی به کمک مایکروویو) است. گرمایش با مایکروویو پدیده‌ای است که در سال

¹ - Pechini method

² - Microwave method

۱۹۴۰ شناخته و در صنایع غذایی مورد استفاده قرار گرفت و به تدریج از سال ۱۹۸۶ کاربردهایی را در شیمی یافته است. اخیراً مشخص شده است که از این پدیده می‌توان در تولید ذرات نانومتری استفاده نموده و پودرهای فلزی را درون یک فرماکروویو و بدون ایجاد قوس الکتریکی تا دماهای بالا حرارت داد. اثر حرارتی این فرآیند به علت اثرات متقابل بین گشتاور دو قطبی مولکول‌ها با تشعشع الکترومغناطیسی فرکانس زیاد (2.45 GHz) می‌باشد و از آنجا که آب یک دو قطبی خیلی شدید است، لذا یکی از بهترین حل‌الهای جهت انجام واکنش به کمک ماکروویو است. از مزیت‌های این روش این است که زمان تهیه پودر به این روش خیلی کوتاه و در حدود ۳۰ دقیقه است. و از معایب این روش حضور فازهای ناخالص در سیستم را می‌توان نام برد، که خود عاملی برای کاهش خصوصیات مورد نظر محصول سنتز شده می‌باشد. Ravichandran [۱۴] در سال ۱۹۹۹ بر روی سنتز فسفرهای MAl_2O_4 با استفاده از این روش کار کرد. وی از مواد اولیه کربناتی و اتمسفر احیا بهره گرفت. در این روش امکان دستیابی به دمایی در حدود $1250-1600^{\circ}C$ برای سنتز این فسفر وجود دارد، اما ترکیب مورد نظر با مقدار کمی از فازهای دیگر از سیستم‌های دوتایی مربوط همراه بود.

• روش هالیدی^۳

در این روش $MBr_2 \cdot 2H_2O$, NH_4HF_2 , Al_2O_3 به عنوان مواد اولیه به خوبی با هم مخلوط شده و در یک بوته پلاتینی در اتمسفر احیایی از گازهای $Al + H_2$ در دمای $650-900^{\circ}C$ قرار داده می‌شود. این فرآیند می‌تواند منجر به سنتز فاز MAl_2O_4 در دمای نسبتاً پایین شود. Jestin Lenus [۳۰] و همکارانش در سال ۲۰۰۱ با استفاده از این روش روی سنتز فسفر ($M=Ca, Sr, Br$) $MAl_2O_4: R^{2+}, RE^{3+}$ مطالعه کردند. آنها توانستند فاز منفرد آلومیناتی را در دمای پایین سنتز کنند ولی در مورد خصوصیات پستاب و زوال این فسفر نسبت به حالت جامد کاهش شدیدی داشته و باید تحقیقات بیشتری روی آن صورت پذیرد.

• روش احتراقی^۴

³ - Halide route

⁴ - Combustion synthesis

فرآیند خود احتراقی (CS) روشی برجسته، سریع، اقتصادی و از نظر مصرف انرژی و زمان مقرر به صرفه می‌باشد. این فرآیند در سنتز سرامیک‌ها، کامپوزیت‌های سرامیکی و ترکیبات بین فلزی در ابعاد نانومتر به کار می‌رود. سنتز خود احتراقی اکسیدهای چند جزئی، برای تولید پودرهای کریستالی با اندازه ذرات بسیار کوچک کاربرد فراوانی یافته است. فسفرهای اکسیدی متعددی از جمله فسفرهای $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ شامل یک واکنش گرمایشی شدید (در برخی موارد در محلول آبی) بین یک سوخت آلی و نیترات‌های فلزی (اکسید کننده) است، انجام می‌شود [۳۱].

این روش بر اساس ماهیت واکنش کننده‌ها (بر اساس اینکه جزء عناصر یا ترکیب باشند و یا مایع، جامد یا گاز) و میزان گرمایی واکنش T_{ad} به صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شوند. سنتز دما بالای خود پیشرونده^۵، سنتز احتراقی محلول (LCS)^۶، احتراق سل-ژل، احتراق (SHS)^۷، سنتز احتراقی دما پایین (VCS)^۸، احتراق حجمی^۹ (انفجار گرمایی) وغیره [۳۲].

فرآیند سنتز احتراقی توسط دماهای بالای سنتز، نرخ گرمایش سریع و زمان‌های واکنش کوتاه شناخته می‌شود این وجوده باعث می‌شود تا CS به عنوان یک روش مناسب جهت سنتز مواد، با هزینه کمتر در مقایسه با روش‌های سرامیکی رایج شناخته شود. مزایای دیگر این روش استفاده از ابزار نسبتاً معمولی، تشکیل محصولات با خلوص زیاد، قابلیت سنتز فازهای نیمه پایدار (دما بالا) و شکل‌گیری تقریبی محصولات در هر شکل و اندازه‌ای می‌باشد. در روش خود احتراقی حالت جامد (SHS)، واکنشگرهای اولیه، واسطه‌ها و محصولات واکنش در حالت جامد هستند. سنتز خود احتراقی حالت جامد بر اساس ماهیت انجام واکنش به دو گروه سنتز دما بالای خود پیشرونده (SHS) موضعی و احتراق حجمی (VCS) همزمان تقسیم می‌شود.

^۵ - Self-propagation high temperature synthesis

^۶ - Low-temperature combustion synthesis

^۷ - Soloution combustion synthesis

^۸ - Emulsion combustion

^۹ - Volume combustion (Thermal explosion)

روش احتراق محلول (SCS)، در تهیه مواد اکسیدی، اخیرا توسعه فراوانی در مقایسه با روش‌های SHS و VCS یافته است.

واکنش VCS در دمای نسبتاً پایین (500°C) آغاز شده و در کمتر از ۱۰ دقیقه کامل می‌شود. دماهای نسبتاً بالا در حین انجام واکنش موجب خروج مواد فرار آلوده کننده می‌شود، در نتیجه محصولات معمولاً دارای خلوص بیشتری خواهند بود. به دلیل سرعت‌های سرمایش زیاد، غلظت عیوب افزایش یافته و ساختارهای غیرتعادلی موجود در مواد حاصل از این فرایند موجب ایجاد حالت نیمه پایدار، اکتیویته بیشتر و زینترپذیری بهتر می‌شود. در سنتر مواد به این روش کوره‌های دما بالا نیاز نمی‌باشد و زمان‌های فرآیند به جای روزها و ساعتها در حد چند ثانیه یا چند دقیقه می‌باشد که این شرایط باعث ذخیره انرژی و زمان می‌گردد. دستیابی به دماهای بسیار بالا در زمان‌های بسیار کوتاه (۲ تا ۳ ثانیه) به علت طبیعت گرمایشی شدید واکنش دهنده‌ها می‌باشد. ماکریم دمای واکنش وابسته به نسبت مولی سوخت به اکسید کننده می‌باشد [۳۳].

در فرایند خود احتراقی از نیترات‌های فلزی به عنوان اکسید کننده و سوخت‌های آلی (اوره، اسید سیتریک، گلایسین، کربوهیدرازین و ...) به عنوان احیا کننده استفاده می‌شود. همچنین استفاده از این سوخت‌ها در محلول اولیه موجب افزایش هموژنیتی محلول می‌شود.

بنابراین بایستی در انتخاب نوع و مقدار سوخت کاملاً دقت شود زیرا مشخصات واکنش و محصولات به این پارامترها بستگی دارد. اختلاف در اندازه ذرات با تغییر سوخت مورد استفاده می‌تواند مربوط به تعداد مول گاز آزاد شده در طی واکنش احتراق باشد به طوریکه با افزایش مقدار گاز تولید شده احتمال به وجود آمدن آگلومره در سیستم کاهش یافته و خروج سریعتر گرمای سیستم از رشد دانه‌ها جلوگیری می‌کند. جدول زیر تعداد مول گاز تولید شده در واکنش احتراقی، با استفاده از سوخت‌های مختلف را نشان می‌دهد.

واکنش پذیری محلول خود احتراق بستگی به نسبت مولی سوخت به اکسید کننده دارد و ترکیب نهایی مطلوب به این نسبت بهینه وابسته می‌باشد. رابطه بین نسبت داده شده (سوخت به اکسید کننده) به نسبت بهینه تحت اصطلاح ضریب استوکیومتریک عنصری (φ_e) بیان می‌گردد. ترکیب استوکیومتریک سوخت اشاره به $1 = \varphi_e$ دارد. در حالیکه ترکیب با سوخت کم و ترکیب با سوخت زیاد به ترتیب $\varphi_e < 1$ و $\varphi_e > 1$ نشان می‌دهد

$$\frac{\text{ضریب عناصر اکسید کننده} \times (\text{ظرفیت اکسید کننده در یک فرمول})}{\text{ضریب عناصر احیا کننده} \times (\text{ظرفیت احیا کننده در یک فرمول})} \quad \text{رابطه (۳-۱)}$$

رابطه (۳-۱) نشان دهنده نسبت استوکیومتریک ظرفیت اکسنده و کاهنده است.

محلول شفاف (از مواد اولیه) حاصل بر روی هیتر حرارت داده می‌شود تا تبدیل به ژل ویسکوز گردد. با قرار گرفتن ژل بدست آمده در کوره پیشگرم شده واکنش گرمایشی شدیدی رخ می‌دهد و مقدار زیادی گاز شامل اکسیدهای نیتروژن NO_x و آمونیاک NH_3 و بخار آب خارج می‌شود. سرانجام مخلوطی به شکل فوم کف کرده و حجمی به دست می‌آید. کل زمان فرایند بسته به نوع و مقدار سوخت، دمای احتراق و محتوی آب حدود، چند دقیقه می‌باشد. گازهای قابل توجه است. گازها قادرند گرمای زیادی را به سرعت از سیستم خارج کنند و این عمل پودرهای سرامیکی قابل توجه است. گازها قادرند گرمای زیادی را به سرعت از سیستم خارج کنند و این عمل باعث کاهش سریع دمای سیستم می‌شود و در نتیجه از رشد دانه‌ها و آگلومره شدن ذرات جلوگیری می‌کند [۳۴].

استفاده از مواد خام مناسب و پایداری ترکیب شیمیایی، کیفیت محصولات و تولید نشدن گازهای سمی نکات بسیار مهمی در فرآیند سنتز خود احتراقی می‌باشند. از نکات برجسته این روش سنتز، قیمت پایین سوخت‌های آلی می‌باشد. گرمای احتراق این سوخت‌ها با یکدیگر متفاوت است. جدول (۱-۵) این تفاوت‌ها را نشان می‌دهد.

جدول (۱-) گرمای احتراق سوخت‌های آلی [۳۴]

	اسید سیتریک ^{۱۰}	اوره	گلیسین
سوخت	$(\text{CH}_2)\text{COH}(\text{COOH})_3$	H_2NCONH_2	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
گرمای احتراق	-۲/۷۶ (kcal / gr)	-۲/۹۸ (kcal / gr)	-۳/۲۴ (kcal / gr)

مقدار سوخت آلی مناسب در نسبت تعیین شده به محلول شامل نیترات‌های فلزی افزوده می‌شود.

به منظور تداوم خود به خودی پروسه، واکنش باید به شدت گرمaza بوده و دمای بالایی تولید کند. یک پارامتر مفید که دیدگاهی واقعی از گرمای کسب شده توسط مواد را ارائه می‌دهد، دمای آیاباتیک احتراق (T_{ad}) است. برای محاسبه دمای آدیباتیک احتراق به وسیله هر مخلوط که در آن احتراق کامل شده باشد (از اتلاف گرما به وسیله تابش یا هدایت به محیط اطراف صرف نظر می‌شود) از معادله (۴-۱) استفاده می‌شود

.[۳۵]

$$T_f = T_0 + (\Delta H_r + \Delta H_p/C_p) \quad (4-1)$$

که در این رابطه:

ΔH_r : آنتالپی تشکیل واکنش دهنده‌ها

ΔH_p : آنتالپی تشکیل محصولات

C_p : ظرفیت گرمایی محصولات در فشار ثابت

T_0 : ۲۹۸K می‌باشد.

¹⁰ - Citric-acid

به منظور بررسی ترمودینامیکی مساله فرض می‌شود که یک سیستم گرمای ایزوله شده از نظر حرارتی وجود دارد و این به دلیل زمان‌های بسیار کوتاه برای پراکندگی گرما به محیط پیرامون سیستم است. بنابراین دمای بیشینه سیستم می‌تواند به صورت دمای بی‌درو (T_{ad}) فرض شود. آنتالپی سیستم تابع حالت می‌باشد، گرمای آزاد شده در این واکنش به صورت رابطه (۵-۱) محاسبه می‌شود:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product}) dT \quad (5-1)$$

ΔH^0 آنتالپی استاندارد تشکیل محصول در مای ۲۹۸ درجه کلوین و ΔC_p اختلاف ظرفیت ویژه می‌باشد. برای تشکیل محصول برای سیستم ایزوله شده حرارتی (آدیباتیک) $\Delta H^0 = 0$ می‌باشد. بنابراین برای جایی که دمای آدیباتیک (T_{ad}) کمتر از نقطه ذوب محصول (T_{mp}) باشد داریم:

(۶-۱)

$$-\Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product}) dT$$

اگر $T_{ad}=T_{mp}$ باشد:

$$-\Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product}) dT + v\Delta H_m \quad (7-1)$$

V: کسر محصول در حالت مایع و ΔH_m گرمای ذوب محصول می‌باشد.

در نهایت وقتی $T_{ad}>T_{mp}$ معادله به صورت (۸-۱) خواهد بود:

$$-\Delta H_{f,298}^0 + \int_{298}^{T_{mp}} \Delta C_p(\text{product, Solid}) dT + \Delta H_m + \int_{mp}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product, liquid}) dT \quad (8-1)$$

اگر چه واکنش‌های احتراقی عموماً به وسیله دمای آدیباتیک مشخص می‌شوند، باید توجه داشت که گرمای مبادله شده با محیط قابل محاسبه است. در برخی موارد دمای واکنش اندازه‌گیری شده تا چند صد درجه پایین‌تر از دمای آدیباتیک محاسبه شده می‌باشد که به شدت به شرایط آزمایش مربوط می‌شود.

برای واکنش‌های گرمایی ضعیف، احتراق فقط هنگامی روی می‌دهد که واکنش دهنده‌ها در دمایی بالاتر از دمای احتراق (T_{ig}) قرار گیرند، بنابراین در برخی موارد پیشگرم کردن نیاز می‌باشد. همچنین دمای آدیاباتیک به شدت به دمای احتراق بستگی دارد. در این حالت دمای آدیاباتیک می‌تواند به کمک یکی از سه معادله (۱۰-۱) و یا (۱۱-۱) محاسبه شود:

$$-\Delta H_{f-T_{ig}} + \int_{T_{ig}}^{T_{mp}} \Delta C_p(\text{product}) dT \quad (T_{ad} < T_{mp}) \quad (9-1)$$

$$-\Delta H_{f-T_{ig}}^0 + \int_{T_{ig}}^{T_{mp}} \Delta C_p(\text{product}) dT + v\Delta H_m \quad (T_{ad} = T_{mp}) \quad (10-1)$$

$$-\Delta H_{f-T_{ig}}^0 + \int_{T_{ig}}^{T_{mp}} \Delta C_p(\text{product}) dT + \Delta H_m + \int_{T_{mp}}^{T_{ad}} \Delta C_p(\text{product, liquid}) dT + v\Delta H_m \quad (T_{ad} > T_{mp}) \quad (11-1)$$

در واقع یکی از ابزارهای کنترل پروسه احتراقی، گرمایش واکنش دهنده‌ها قبل از احتراق می‌باشد. این موضوع باعث افزایش دمای آدیاباتیک سیستم در واقع افزایش نرخ واکنش می‌گردد. دمای آغازگر تاثیر موثری بر محصول احتراق خواهد داشت. پیشگویی دقیق دمای آغازگر مورد نیاز به علت عدم قطعیت در شرایط مرزی سیستم بسیار مشکل است.

بایستی دقت شود که در طی فرآیند انحلال مواد اولیه، محلول کاملاً هموژن باشد و هیچ رسوبی روبرو نشود. گروههای کربوکسیل (COOH) در ایجاد کمپلکس‌های پایدار با یون‌های فلزی نقش مهمی را ایفا می‌کند. با افزودن هیدروکسید آمونیوم pH محیط در محدوده مناسب تنظیم می‌شود. تنظیم pH محلول پارامتری مهم در فرآیند خود احتراقی است، چون تجزیه سوخت آلی و واکنش ایجاد کمپلکس بین یون‌های فلزی و سوخت آلی بستگی زیادی به pH محلول دارد. در این روش پارامترهای بسیاری بر شرایط محصول احتراق تاثیر می‌گذارد. بطوریکه حتی مقدار آب اولیه بر اندازه ذرات و مورفولوژی آنها تاثیر داشته باشد. به عنوان مثال با افزایش محتوی آب مورد استفاده، یک افزایش در سطح ویژه پودر سنتر شده مشاهده می‌گردد.

علت این است که گرمای کمتری برای رشد ذرات در دسترس می‌باشد، چون گرما صرف تبخیر آب اضافی شده است و احتمال تشکیل فازهای دما پایین بیشتر می‌شود [۳۶].

به طور کلی مزایای سنتز احتراقی را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد :

- ۱- به علت حل شدن مواد اولیه در آب، اختلاط مواد اولیه در مقیاس مولکولی امکان پذیر و بنابراین تشکیل ترکیبات مورد نظر در مقیاس نانومتر امکان پذیر است.
- ۲- دمای واکنش باعث تولید ماده‌ای خالص و بلوری می‌شود، ضمن اینکه دمای بالا به همراه سرعت سرمایش سریع باعث می‌شود تا بتوان به فازهای دما بالا دست پیدا کرد.
- ۳- زمان کوتاه فرآیند و تشکیل محصولات گازی غیر سمی در حین واکنش احتراق، مانع از رشد ذرات شده و باعث تشکیل پودر به اندازه نانومتر و سطح ویژه بالا می‌شود.
- ۴- عدم نیاز به عملیات حرارتی و در نتیجه کاهش زمان فرآیند خردایش برای ذرات سخت که منجر به ورود ناخالصی و ایجاد عیوب در ذرات فسفر می‌شود.
- ۵- ساده بودن تجهیزات مورد استفاده در این روش، ارزان بودن مواد اولیه و عدم نیاز به حرارت‌های بالا برای سنتز منجر به صرفه جویی در انرژی می‌شود.
- ۶- در مورد خواص لومینسنس، تک مرحله‌ای بودن فرآیند به دلیل ایجاد شرایط احیایی اوره در هنگام احتراق از منحصر به فرد ترین مزایای این روش سنتز محسوب می‌شود .

نوع سوخت، نسبت سوخت به اکسید کننده، مقدار آب موجود در آب محلول پیش از احتراق، استفاده از اکسنده‌های اضافی، pH محلول و دمای احتراق از پارامترهای مهم در این روش اطلاق می‌شوند.

در روش خود احتراقی برای تولید فسفر $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ از انرژی گرمایی آزاد شده از واکنش اکسایشی گرمaza در یک دمای نسبتاً پایین $400-800^\circ\text{C}$ که بین نیترات‌های فلزی و اوره یا دیگر سوخت‌ها استفاده می‌شود. از مزیت‌های این روش تهیه پودرهای در مدت زمان کوتاه (حدود ۳ دقیقه) است و به همین دلیل برای تهیه فسفرهای آلومیناتی نانو اندازه، مناسب می‌باشد. Singh [۹] در سال ۲۰۱۰ با استفاده از این روش توانست فسفر $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ را در ابعاد نانومتر تهیه کند. او اظهار کرد که تک فاز منوکلینیک در مرحله احتراق تشکیل می‌شود و هیچگونه فاز ناخالصی یا مواد واکنش نکرده باقیمانده در خاکستر احتراق وجود ندارد. این در حالی است که در سنتز فسفر آلومینات کلسیم به روش واکنش حالت جامد، تک فاز منوکلینیک خالص به همراه گدازه آور در بالای 1200°C ظاهر می‌شود و در دماهای پایین‌تر فازهای ناخالصی حضور خواهند داشت و همچنین برای احیاء یون‌های Eu^{3+} از عملیات حرارتی در دمای 1100°C و اتمسفر احیایی ($5\% \text{H}_2 - 95\% \text{N}_2$) ضعیف استفاده شد که باعث افزایش اندازه دانه می‌شود [۳۷].