

مروری بر روشهای سنتز شکل‌های مختلف نانوساختارهای بوهمیت

ناهدید حق نظری، مظفر عبدالهی فر*، فرحناز جهانی

گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمانشاه

چکیده

آلفا و گاما-آلومینا موادی هستند که در حوزه‌های مختلف مانند سرامیک‌ها، کاتالیست‌ها و پایه کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، الکترونیک و بعنوان پوشش بطور گسترده‌ای استفاده شده‌اند. بوهمیت (AlOOH) بعنوان مواد اولیه برای تهیه فازهای آلفا و گاما-آلومینا بکار می‌رود که خصوصیات بدست آمده این محصولات مانند مورفولوژی، سطح ویژه و تخلخل به شدت به ساختار بوهمیت استفاده شده بستگی دارد. در این مقاله، روش‌های مختلف تولید نانوساختارهای بوهمیت گزارش می‌شود. روش‌های زیادی برای تولید AlOOH شامل سل-ژل، رسوبی، سلوترمال و هیدروترمال تاکنون توسعه یافته است. در این میان، مناسبترین روش برای تولید شکل‌های مختلف بوهمیت روش هیدروترمال می‌باشد. شکل، مورفولوژی و خصوصیات بافتی محصولات به دست آمده به شدت به شرایط فرایند مانند، pH محلول، دما و زمان واکنش بستگی دارد که در این بررسی تشریح خواهند شد.

واژه‌های کلیدی: هیدروژن، بوهمیت، نانوساختار، سنتز شیمیایی، روش‌های سنتز، کاتالیست

abdollahifar@gmail.com

۱- مقدمه

می‌باشد که دارای ویژگی‌های مانند خاصیت الکترونیکی، نقطه ذوب و سختی بالا، پایداری حرارتی و عدم فعالیت شیمیایی زیادی است. از طرف دیگر به طور گسترده برای ساختارهای میکرو الکترونیک و غشاها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰].

با توجه به اهمیت تولید بوهمیت و کاربرد آن در صنایع سرامیک بعنوان تقویت کننده، نفت و پتروشیمی بعنوان کاتالیست و جاذب، هدف اصلی مقاله حاضر بررسی روش‌های مختلف تولید نانوساختارهای بوهمیت می‌باشد.

۲- روش‌های تولید نانوساختارهای بوهمیت

تاکنون روش‌های مختلفی جهت سنتز نانوساختارهای بوهمیت بکار رفته است، که بعضی از این روش‌ها عبارتند از: رسوبی [۲]، سل-ژل [۲۱]، سلوترمال و هیدروترمال [۲۲] که در ادامه به بررسی روش‌های مذکور که هر کدام بنابر شرایط خاص می‌توانند شکل‌های مختلف نانوساختارهای بوهمیت را تولید نمایند، پرداخته می‌شود.

۲-۱- روش رسوبی

روش رسوبی سال‌های زیادی است که در سنتز نانو مواد مورد استفاده قرار می‌گیرد. انواع مختلف این فرایند مانند رسوب دهی فاز گازی به دو صورت فیزیکی و شیمیایی انجام می‌پذیرد. روش رسوب دهی فیزیکی یا همان رسوب دهی همگن با استفاده از عوامل فیزیکی مانند تبخیر صورت می‌پذیرد و روش رسوب دهی شیمیایی یا همان هم رسوبی (co-precipitation) توسط واکنش‌های شیمیایی مانند اکسایش-کاهش انجام می‌شود.

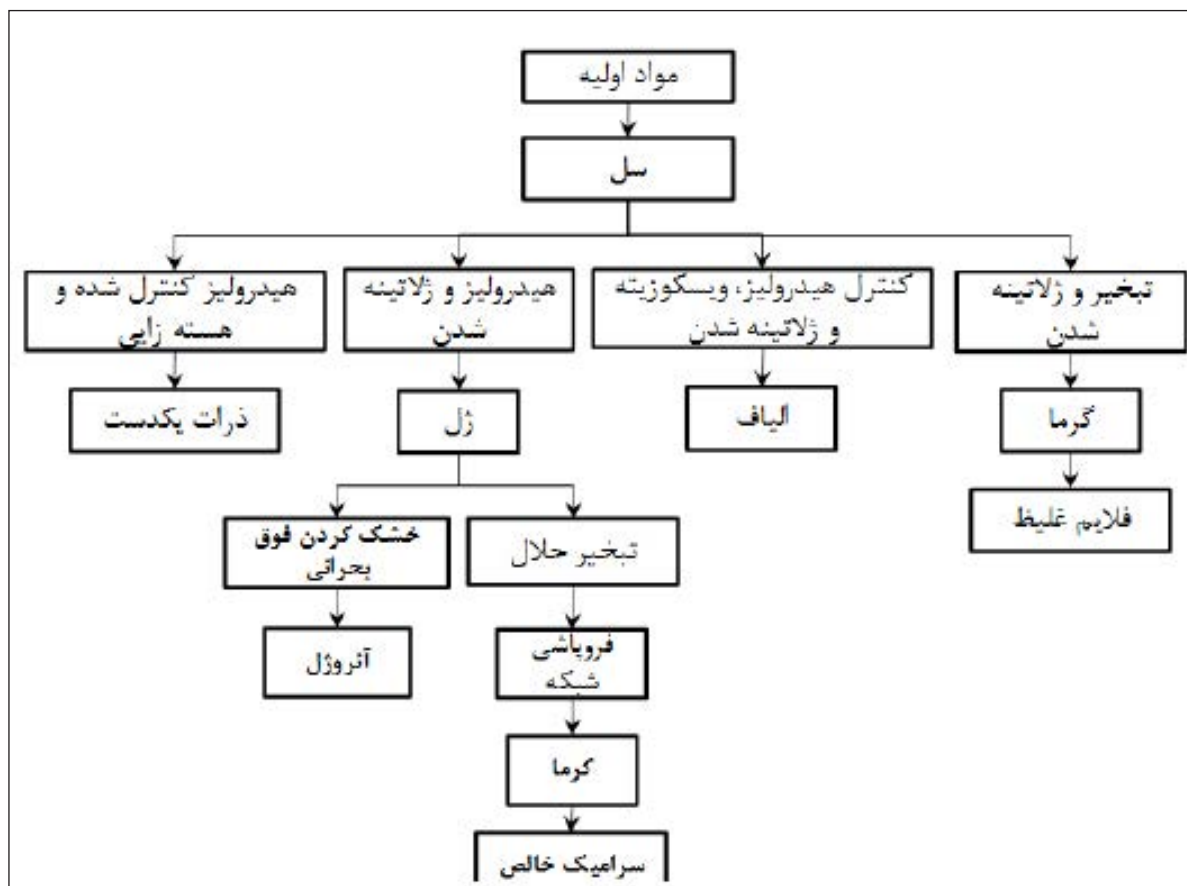
در سال ۲۰۰۶ سابر و همکارانش [۲۳] به سنتز ذرات اکسیدی کروی فلزات با استفاده از روش رسوبی همگن پرداختند. آن‌ها نمونه‌هایی از AlOOH را به دست آوردند. برای این کار، از سولفات آلومینیوم را در آب دیونیزه حل نموده و محلول را پس از مخلوط شدن با اسیدسولفوریک غلیظ و اوره به مدت یک ساعت تا نزدیکی نقطه جوش اسید حرارت دادند. سپس محلول به دست آمده را به مدت ۶ ساعت در دمای جوش روی همزن مغناطیسی نگه داشته تا pH محلول به ۷ برسد. پس از شکل‌گیری رسوبات بوهمیت عمل فیلتراسیون و در نهایت خشک کردن محصول به مدت چند ساعت در دمای آزمایشگاه صورت پذیرفت.

همچنین در سال ۲۰۱۲ کونگ و همکارانش [۲۴] پودرهای فوق ریز Al_2O_3

مواد پودری شکل در ابعاد ۱-۱۰۰ nm بعنوان مواد در مقیاس نانو معروف می‌باشند. امروزه نانو مواد توسط محققین زیادی به شکل‌های مختلف سنتز شده است و با در نظر گرفتن اندازه ذرات و نوع مورفولوژی آن‌ها، به طور گسترده‌ای در تولید سرامیک‌ها و کاتالیست‌ها استفاده شده‌اند [۲۱ و ۲۰]. روش‌های مرسوم برای تولید نانوذرات و نانوساختارها شامل سنتزهای مکانیکی [۳]، سنتز در فاز بخار [۴]، روش جامد-مایع-بخار [۵]، رسوب دهی شیمیایی بخار [۶]، تبخیر حرارتی [۷] و روش‌های فاز-محلول [۸] می‌باشند. در میان روش‌های مذکور روش فاز-محلول به دلیل هزینه پایین جهت تولید نانو ذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد.

بوهمیت یکی از موادی است که می‌تواند به صورت نانوساختار تولید گردد. این ماده با فرمول شیمیایی AlOOH از مجموعه کانی‌ها می‌باشد که از نام زمین شناسی به نام بوهم (Bohm) گرفته شده است. بوهمیت بعنوان تقویت کننده در سرامیک‌های پیشرفته [۹]، در تولید غشاها [۱۰]، جاذب‌ها [۱۱]، مواد نسوز [۱۲]، کاتالیست و پایه کاتالیست [۱۳] و همچنین در تهیه آلومینا [۱۴ و ۱۵] بکار می‌رود. در این میان، تولید سرامیک با استفاده از بوهمیت مورد توجه فراوان می‌باشد. بعضی از این سرامیک‌ها در تولید برق از نیروگاه‌های هسته‌ای [۱۶] و همچنین در صنایع مختلف الکترونیکی بعنوان یک عایق حرارتی [۱۷] بکار می‌روند.

بوهمیت می‌تواند به صورت مستقیم و در محدوده دمایی ۷۰۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدیل شود که خصوصیات این ماده مانند سطح ویژه و تخلخل به شدت وابسته به مورفولوژی پیش ماده بوهمیت می‌باشند. آلومینا یکی از مهم‌ترین ترکیبات برای تولید سرامیک‌ها است که به سبب خواصی همچون مقاومت در برابر خوردگی، قدرت کشسانی بالا، پایداری شیمیایی، رسانایی گرمایی پایین و عایق الکتریکی مورد توجه فراوان می‌باشد [۱۸]. همچنین بوهمیت به عنوان یک ماده موفق در تولید $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ استفاده می‌شود. بوهمیت را می‌توان با حرارت دادن در دماهای بالاتر از ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تبدیل نمود [۱۹]. تبدیل بوهمیت به این ماده فرایندی معمولاً آهسته است که غالباً به صورت فازهای متخلخل ظاهر می‌شوند که به منظور سرعت عمل در این فرایند، ذرات آلفا آلومینا را به بوهمیت اضافه می‌کنند. بطور کلی $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ یکی از مواد سرامیکی مهم



شکل ۱: طرحواره تولید سرامیک خالص و سایر محصولات با استفاده از روش سل-ژل [۲۶].

خشک کردن ماده به دست آمده صورت می‌پذیرد. در این صورت مولکول‌های حلال از محلول رانده شده و تارهای نازکی از محصول در شبکه ژله‌ای تشکیل خواهند شد. متناوباً، ژل ممکن است به طور فوق بحرانی خشک گردد؛ به طوری که بدون فروپاشی شبکه، حلال حذف شود. محصول به دست آمده از چنین روشی را آیروژل می‌گویند [۲۵]. در شکل ۱ انواع روش‌های به دست آوردن محصول با استفاده از روش مذکور نشان داده شده است.

روش سل-ژل روشی نسبتاً گران جهت سنتز نانو مواد است که شاید به همین خاطر کمتر از روش‌های دیگر مورد توجه پژوهشگران باشد؛ ولی با این وجود کارهای زیادی جهت سنتز بوهمیت با استفاده از این تکنیک انجام شده است. در این راستا در سال ۲۰۰۸، زانگ و همکارانش [۲۷] با استفاده از آلومینیوم پروپوکساید $(Al(OC_3H_7)_3)$ ، سل بوهمیت را به دست آوردند. به این صورت که آلومینیوم پروپوکساید را در مقدار مشخص آب مقطر و در دمای ۹۰-۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت حل نموده و سپس اسید نیتریک را به نسبت معین به محلول مورد نظر افزودند و نهایتاً جهت شکل‌گیری ژل، محلول به دست آمده را در ظرف سر بسته و در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت نگهداری نمودند و سپس رسوبات حاصل را صاف نمودند.

۲-۳- روش‌های سلوترمال و هیدروترمال:

روش سلوترمال، یکی از روش‌های رایج ساخت نانو مواد می‌باشد که دارای تاریخچه‌ای طولانی است و گسترش این فرایند در زمینه‌های مختلف همچون تهیه نانو کریستال‌ها، پودرهای ساینده، رنگ دانه‌های مغناطیسی و نوری، کاتالیست‌ها و غیره هر روز بیشتر می‌شود. امروزه حضور کاتالیست‌های جدید

و $AlOOH$ را با استفاده از روش رسوبی سنتز نمودند. مواد مورد استفاده آن‌ها $Al_2(SO_4)_3$ ، $AlCl_3$ بود که با مقادیر وزنی مشخص با آب مقطر در بشر مخلوط شده و سپس به مقدار لازم اوره همراه با سورفکتانت به محلول اضافه شد. ظرف حاوی محلول در حمام آب با دمای ۹۰ درجه سانتیگراد و به مدت یک ساعت روی همزن مغناطیسی نگهداری شد، با این کار موجبات شکل‌گیری رسوبات سفید رنگ محیا و چندین بار عمل سانتیفریوژ و شستشو با آب مقطر و اتانول انجام شد. این کار منجر به حذف یون‌های کلراید و سولفات از محصول گردید. نهایتاً محصول به دست آمده را خشک نمودند.

۲-۲- روش سل-ژل:

واژه «سل» (sol)، به سوسپانسیون‌های کلوییدی از ذرات جامد در فاز مایع اطلاق می‌شود که این ذرات جامد به اندازه کافی کوچک هستند و دارای حرکات براونی می‌باشند. واژه «ژل» (gel)، شامل شبکه‌ای از مواد جامد است که حاوی ترکیب مایعی است که هر دو به سختی پراکنده می‌شوند. به طور کلی تکنیک سل-ژل روشی برای تولید مواد جامد مانند سرامیک‌ها از طریق واکنش‌های هیدرولیزی و تراکمی در دمای پایین است. ظهور فرایند سل-ژل تأثیر شگرفی بر تولید مواد سرامیکی و دیرگداز گذاشت. این فرایند مستلزم کنترل هیدرولیزی و تراکم مواد انحلال‌پذیر سوسپانسیونی همگن و بسیار ریز در مایع می‌باشد. ذرات «سل» در محلول می‌توانند رشد کنند و به صورت متراکم شکل گرفته و در نهایت به صورت رشته‌های پلیمری یا ژله‌ای تشکیل شوند. پس از شکل‌گیری محصول جهت تعیین ماهیت نهایی، عملیات

۲. مقاومت در برابر اسیدها و بازهای مختلف.
۳. ساختار ساده جهت نگهداری و انجام آزمایش‌های مختلف.



شکل ۲: تصویری از راکتور (اتوکلاو) مورد استفاده در روش هیدروترمال [۲۹].

توسعه روش‌های هیدروترمال و سلوترمال دارای تاریخچه‌ای بیش از صد سال می‌باشد که امروزه در سنتز مواد مورد استفاده قرار می‌گیرند. به طوری که نانو ساختارهای بوهیمیت بطور گسترده‌ای توسط روش هیدروترمال و به نسبت کمتر با فرایند سلوترمال سنتز شده‌اند. جدول ۱ خلاصه‌ای از نمونه‌های بوهیمیت سنتز شده با استفاده از این روش‌ها را گزارش می‌دهد. همانطور که گفته شد تهیه بوهیمیت با استفاده از روش سلوترمال به ندرت

و نوظهور که پتانسیل بالایی برای کاربرد در حوزه‌های مختلف را دارند نقشی شگرف در صنعت بازی می‌کنند. واکنش‌های سلوترمال تأثیر مهمی در تهیه میکروکاتالیست‌ها بازی می‌کنند. این واکنش‌ها در حلال‌های غیر آبی مانند الکل و در دماهای بالا و طبیعتاً در فشارهای زیاد صورت می‌پذیرند. واکنش‌های سلوترمال شامل واکنش‌هایی شیمیایی در شرایط فوق بحرانی یا نزدیک به این شرایط می‌باشند که به سه روش صورت می‌پذیرند:

۱. رسوب دهی سلوترمال، که در آن فاز جامد در محلول قابل حل شدن باشد.
 ۲. تجزیه سلوترمال، که در آن فاز جامد به صورت غیر قابل انحلال در محلول است.
 ۳. کریستاله شدن سلوترمال که در آن مواد اولیه به صورت لایه‌های نازک و بی شکل یا اصطلاحاً آمورف شکل خواهند گرفت [۲۸].
- هرگاه حلال استفاده شده در روش سلوترمال آب باشد به این فرایند هیدروترمال می‌گویند. کلمه هیدروترمال عمدتاً به هر نوع واکنش ناهمگن در حلال آبی در دماهای بالا و فشار یک اتمسفر اطلاق می‌گردد. واکنش‌های هیدروترمال را می‌توان از مهمترین و رایج ترین روش‌های سنتز نانو مواد به شمار آورد. هیدروترمال اساساً ریشه ژئوفیزیکی داشته و عوامل تأثیرگذار بر این نوع واکنش‌ها عبارتند از: دما، زمان، غلظت، نوع آنیون‌های استفاده شده برای یک عنصر و pH محلول. برای سنتز مواد با استفاده از این تکنیک در مقیاس آزمایشگاهی از ظروف درزگیری شده‌ای به نام اتوکلاو استفاده می‌کنند. نمونه ایی از یک اتوکلاو مورد استفاده در سنتزهای آزمایشگاهی در شکل ۲ نشان داده شده است. این ظروف باید دارای ویژگی‌های زیر باشند:
۱. استحکام مکانیکی و درزگیری مناسب جهت تحمل فشار و دمای بالا به مدت طولانی.



شکل ۳: نمونه طرحواره سنتز بوهیمیت با استفاده از روش هیدروترمال برای سنتز نانو ساختارهای بوهیمیت [۴۳]

جدول ۱: خلاصه ای از نمونه های بوهمیت سنتز شده با استفاده از روش سلوترمال و هیدروترمال

ردیف	روش سنتز	مواد مورد استفاده	شکل بدست آمده	سطح ویژه (m^2/g)	حجم حفرات ($cm^3 g^{-1}$)	مرجع
۱	هیدروترمال	$KAl(SO_4)_2$ ، اوره	میکرو کره های توخالی	۹۴	-	[۳۰]
۲		$AlCl_3$ ، دی متیل سولفوکسید	ساختارهای سه بعدی	۲۱۶	۰/۷۲	[۳۱]
۳		$C_6H_5Na_3O_7$ ، $Al(NO_3)_3$	میکروکره های هسته-پوسته	۴۴۳	۰/۶	[۳۲]
۴		$Al(NO_3)_3$ ، CTAB	لایه لایه نانوساختار	۷۵	-	[۳۳]
۵		PS-b-PHEA، $Al_2(SO_4)_3$ تتراهیدروفوران، اوره	کره های توخالی	-	-	[۳۴]
۶		$Al(NO_3)_3$ ، اتیلن دی آمین	نانومیل و نانوپولک	-	-	[۳۵]
۷		$Al(NO_3)_3$ ، هیدازین منو هیدرات	نانومیل و نانوپولک	-	-	[۳۶]
۸		CTAB، $AlCl_3$ ، آمونیاک	نانوفیبر	۴۷	-	[۳۷]
۹		$C_6H_5Na_3O_7$ ، $Al(NO_3)_3$	نانوساختار گرمک شکل	۵۵	-	[۳۸]
۱۰		$NaAlO_2$ ، HCl	نانومیل و نانوپولک	-	-	[۳۹]
۱۱		$Al(NO_3)_3$ ، اوره	سه چهارم کره شکل	۴۷	-	[۴۰]
۱۲		$NaBO_2$ ، $Al(NO_3)_3$	نانوذرات	-	-	[۴۱]
۱۳		$Al(NO_3)_3$ ، اوره	نانو گل	۷۰-۸۰	۰/۳۶-۰/۷۱	[۴۲]
۱۴		$NaOH$ ، $Al(NO_3)_3$	نانوپولک و نانوذرات	۳۵-۷۹	۰/۳۰-۰/۴۹	[۴۳]
۱۵		$NaOH$ ، $Al(NO_3)_3$	نانوساختار ها	۳۴-۸۰	۰/۳۱-۰/۵۹	[۴۴]
۱۶		KOH ، $Al(NO_3)_3$	نانومیل	۷۵	۰/۵	[۱۴]
۱۷		$NaOH$ ، KOH ، $Al(NO_3)_3$	نانوساختار	۸۰-۹۸	۰/۴۵-۰/۶۰	[۴۵]
۱۸	هیدروترمال به کمک H_2SO_4	H_2SO_4 ، NH_4OH ، $AlCl_3$	نانومیل	-	-	[۴۶]
۱۹	سلوترمال	$AlCl_3$ ، تولوئن و اتانول	نانوگل	۱۶۷	-	[۴۷]
۲۰		$AlCl_3$ ، اتانول	نانوگل	۱۳۷	-	[۴۷]
۲۱	سلوترمال به کمک مایکروویو	$NaOH$ ، CTAB، $AlCl_3$ استات	میکرو کره های نانوساختار	-	-	[۴۹]

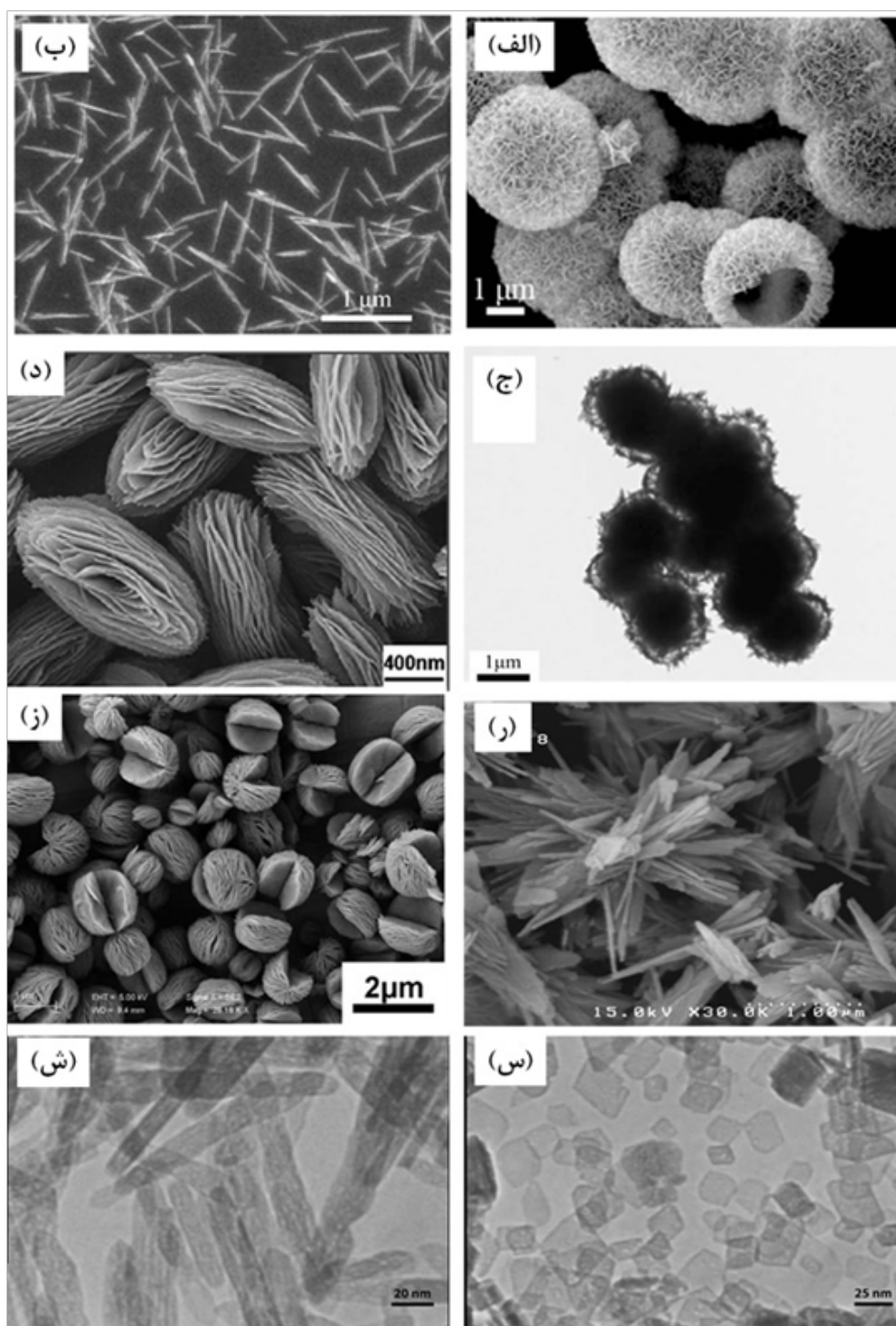
$AlOOH$ را سنتز نمودند. این گروه پژوهشی مقادیری از $AlCl_3$ ، ستیل تری متیل آمونیومبروماید (CTAB) هیدروکسید سدیم را در آب مقطر و اتانول حل نمودند. سپس مقداری اتیل استات را به محلول افزوده و به مدت ۱۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی بهم زدند؛ محلول به دست آمده را داخل اتوکلاو قرار داده و آن را به مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد توسط مایکروویو حرارت دادند؛ نهایتاً پس از سرد سازی اتوکلاو در دمای اتاق، بوهمیت به دست آمده را بعد از سه بار سانتریفیوژ و شستشو با آب مقطر و اتانول خشک نمودند.

صورت پذیرفته است؛ در این راستا لی و همکارانش [۴۷] بوهمیت های گل-شکل را با استفاده از روش مذکور سنتز نمودند؛ آن ها از مخلوط اتانول و تولوئن به عنوان حلال و $AlCl_3$ استفاده نمودند؛ واکنش مورد نظر در شرایط دمایی ۲۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد. اخیراً عباسی و همکارانش [۵۰] با استفاده از فرایند مذکور به سنتز بوهمیت و گاما-آلومینا در ابعاد ۲۰-۴۰ نانومتر پرداخته اند. حلال مورد استفاده در این کار اتانول و ماده اولیه آن ها پودر آلومینیوم استات بوده است

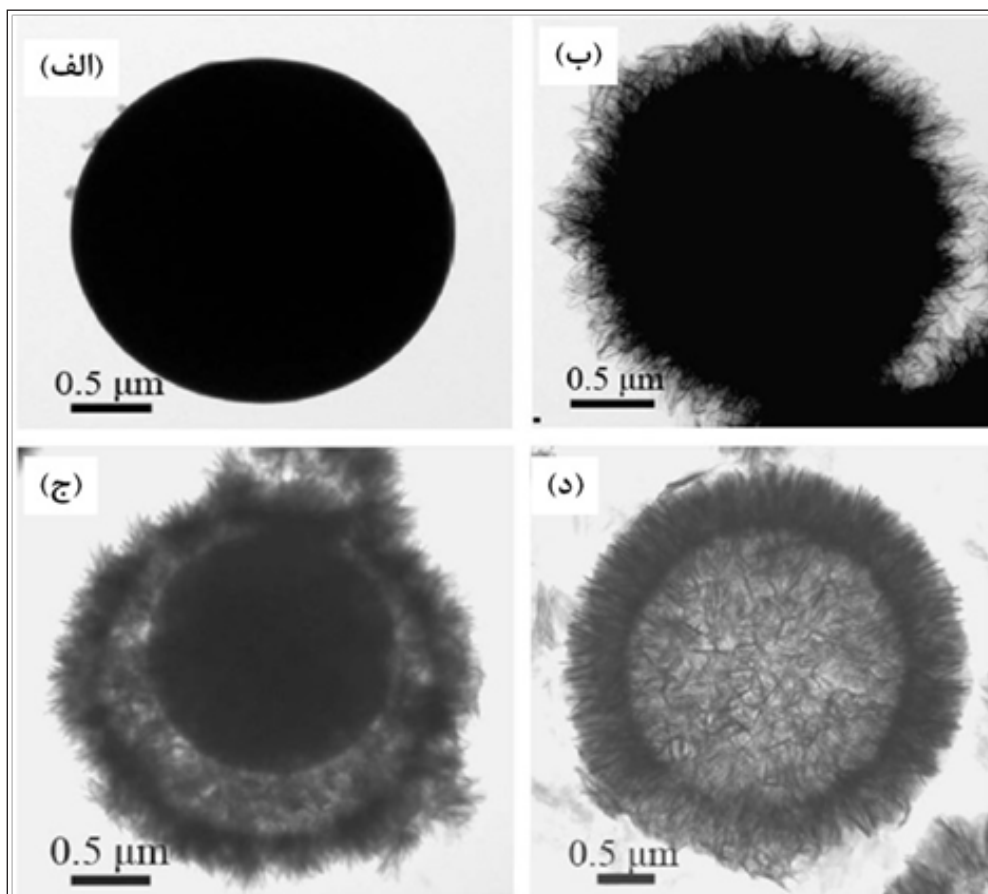
در کار دیگری زانگ و زو [۴۹] با روش سلوترمال و با کمک مایکروویو

در شکل ۴ تصاویر TEM و SEM از شکل‌ها و ساختارهای مختلف بوهمیت سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال نمایش داده شده است. در قسمت (الف) از شکل ۴ میکروکره‌های توخالی آورده شده که با استفاده از مخلوط دی سولفات آلومینویم پتاسیم $KAl(SO_4)_2$ و دی آمونیوم کبالت

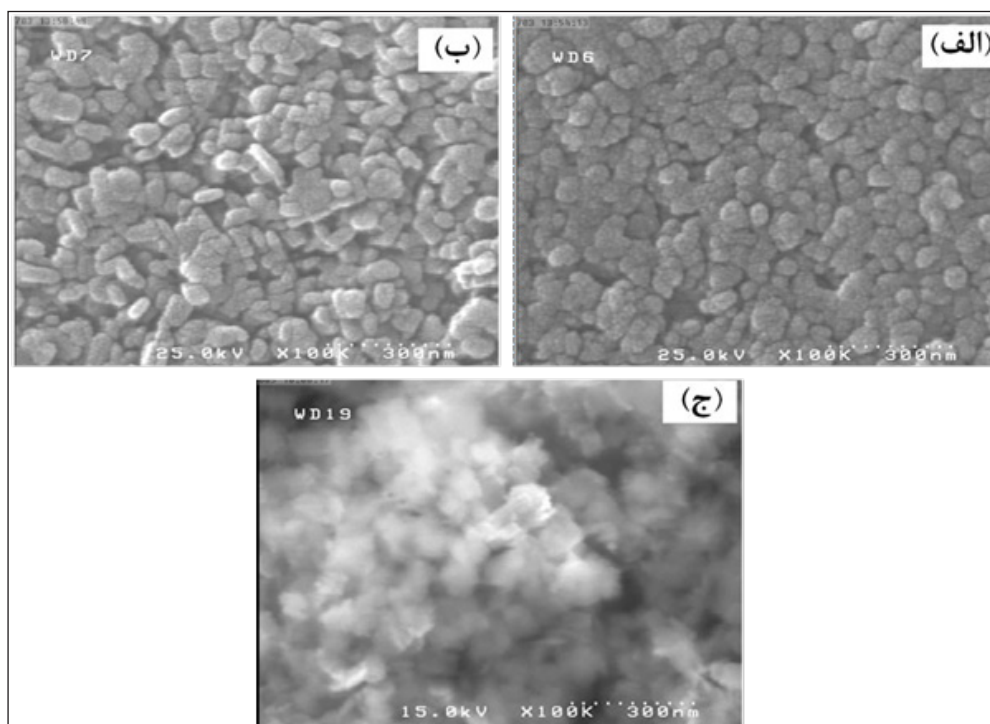
سنتز بوهمیت با استفاده از روش هیدروترمال سال‌های متمادی مورد توجه پژوهشگران زیادی بوده که در اینجا به برخی از کارهای انجام گرفته اشاره خواهیم کرد. نمونه‌ای از طرحواره تولید نانوساختارهای بوهمیت با استفاده از روش هیدروترمال در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی بوهمیت با ساختارهای متفاوت (الف) میکرو کره‌های توخالی [۳۰] (ب) نانومیله‌های به دست آمده با کمک $[46] H^+SO_4$ (ج) میکروکره‌های هسته-پوسته [۳۲] (د) لایه لایه نانوساختار [۳۳] (ر) نانوتگل شکل [۴۲] (ز) سه چهارم کره شکل [۴۰] (س) نانوپولک‌ها [۴۴] و (ش) نانومیله‌ها [۴۴]



شکل ۵: تصاویر TEM بدست آمده از نمونه‌های بدست آمده در دمای 180°C در زمان (الف) ۱۰ دقیقه (ب) ۳۰ دقیقه (ج) ۱ ساعت (د) ۳ ساعت [۳۰].



شکل ۶: تأثیر دماهای مختلف سنتز (الف) 150°C (ب) 180°C (ج) 200°C بر ساختار بدست آمده از تصاویر FESEM نانوذرات بوهمت [۵۱].

۲-۴-۱- تأثیر زمان سنتز بر شکل نانوساختارهای بوهیمیت

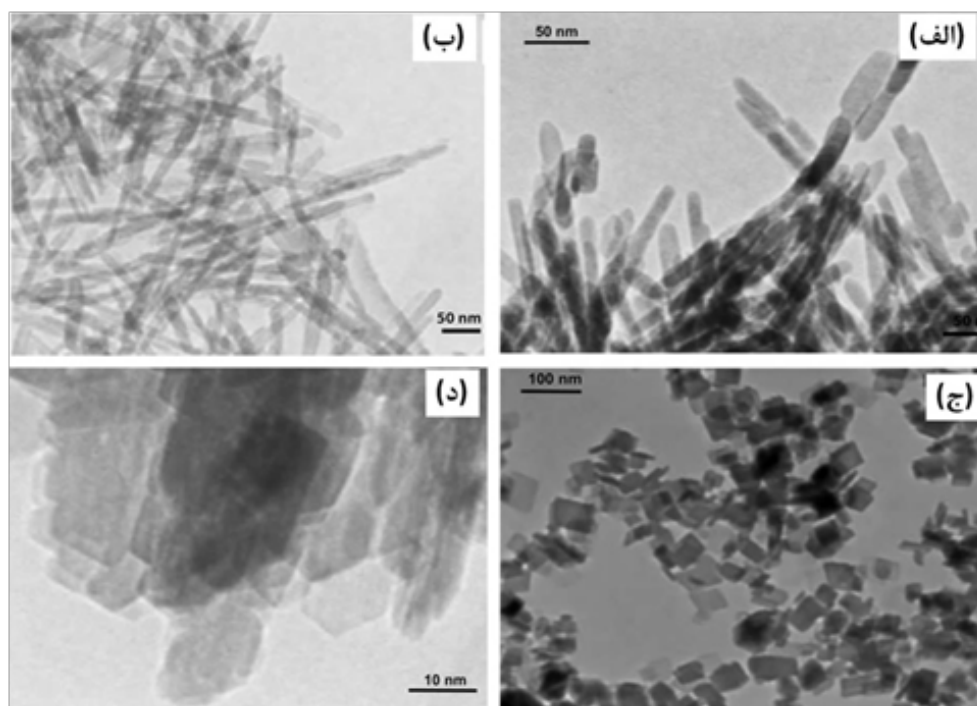
بعنوان مثال برای بررسی تأثیر زمان بر شکل‌گیری نانو ساختارهای بوهیمیت در روش هیدروترمال می‌توان به کار پژوهشی که توسط کای و همکارانش [۳۰] اشاره نمود. آن‌ها از پتاسیم آلومینیم سولفات و اوره در دمای ثابت (۱۸۰ درجه سانتیگراد) و زمان‌های مختلف استفاده نمودند. تصاویر TEM نشان می‌دهد که محصول به دست آمده در زمان ۱۰ دقیقه شامل اجزای کروی آمورف از بوهیمیت می‌باشد و افزایش زمان واکنش از ۱۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه، سبب شکل‌گیری بوهیمیت کروی با ساختار نانو بر روی پوسته کره خواهد شد. با افزایش زمان سنتز به ۱ ساعت ساختار نانو بر روی پوسته کره تشکیل شده و در نهایت در مدت زمان ۳ ساعت، کره‌های توخالی با ساختار نانو تولید می‌شوند. در شکل ۵ تصاویر مربوط به این نانو ساختارها را می‌توان مشاهده نمود.

۲-۴-۲- تأثیر دمای سنتز بر شکل نانوساختارهای بوهیمیت

شکل ۶ تصاویر FESEM نانوذرات بوهیمیت سنتز شده با استفاده از واکنش هیدروترمال و مواد اولیه نیتрат آلومینیوم و هیدروکسید پتاسیم در $\text{pH}=10$ را نشان می‌دهد. در این شکل نقش دماهای مختلف سنتز (الف) ۱۵۰ (ب) ۱۷۵ و (ج) ۲۰۰°C (در زمان ثابت ۲۴ ساعت) را بر ساختارهای بدست آمده می‌توان مشاهده نمود [۵۱]. با توجه به این شکل اگر دمای ۱۵۰°C برای سنتز استفاده شود بوهیمیت بدست آمده بصورت ذرات کروی در مقیاس نانو هستند اما این ذرات تقریباً بشکل توده‌ای می‌باشند اما افزایش دمای واکنش به ۱۷۵°C باعث جدا شدن ذرات از هم دیگر می‌شود. بعبارت دیگر ذرات رشد می‌کنند و در این حالت اندازه متوسط این ذرات حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد. در نهایت افزایش دما به ۲۰۰°C باعث تبدیل ذرات کروی به کریستال‌های صفحه‌ای شکل می‌شود که متوسط این کریستال‌ها نیز حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد. بنابراین نتیجه‌ای که از این قسمت می‌توان گرفت این است که

$\text{CO}(\text{NH}_4)_2$ در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد و به مدت سه ساعت سنتز شده‌اند. هی و همکارانش با مخلوط کردن محلول‌هایی از آلومینیوم کلراید، هیدروکسید آمونیوم و اسید سولفوریک با غلظت‌های مشخص و در دمای ۲۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۶ ساعت نانو میله‌های بوهیمیت را سنتز نمودند که تصویر این نانو ساختارها در قسمت (ب) شکل ۴ مشاهده می‌شود. در قسمت (ج)، تصاویر TEM میکروکره‌های هسته-پوسته بوهیمیت آورده شده که توسط تیم تحقیقاتی هی و همکارانش سنتز شده‌اند. آن‌ها با استفاده از مخلوط نیترات آلومینیوم و تری سدیم سیترات در حلال آبی اتانول و در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت میکروکره‌های هسته-پوسته بوهیمیت را سنتز نمودند.

در قسمت (د) نانو ساختارهای لایه لایه بوهیمیت را که در اثر مخلوط کردن نیترات آلومینیوم و ۴ میلی مول هگزادسیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) را می‌توان مشاهده کرد. در بخش (ر) تصویر SEM نانو گل شکل بوهیمیت را نشان می‌دهد که با استفاده از اوره و نیترات آلومینیوم در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد سنتز شده است [۴۲] و در قسمت (ز) تصویر SEM از سه چهارم کره شکل بوهیمیت را که توسط زو و همکارانش سنتز شد مشخص است. این پژوهشگران با مخلوط کردن نیترات آلومینیوم و دی آمونیوم کبالت در دمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۷ ساعت این نانو ساختارها را تولید نمودند. تصاویر (س) و (ش) نیز به ترتیب مربوط به نانوپولک‌ها و نانومیله‌های بوهیمیت که به ترتیب در pH های ۱۰ و ۵ در حضور نیترات آلومینیوم و هیدروکسید سدیم سنتز گردیده‌اند [۴۴]. همانطوری که مشاهده شد تأثیر شرایط عملیاتی و نوع مواد اولیه می‌تواند بطور کلی شکل بوهیمیت سنتز شده را تغییر دهند. در این میان تأثیر زمان و دمای سنتز و همچنین pH محلول که نقش بسزایی در شکل محصول نهایی را دارند در بخش‌های بعدی مورد بررسی قرار خواهند گرفت.



شکل ۷: ساختار بدست آمده در نمونه‌های بوهیمیت بدست آمده در روش هیدروترمال با بکارگیری pH های مختلف (الف) ۴ (ب) ۵ (ج) ۱۰ (د) ۱۲ [۴۴].

ظرف محلول را در حمام آب در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۱/۵ ساعت نگهداری کردند. پس از این مدت، مقدار مشخصی از اسید نیتریک را به محلول افزوده و به مدت ۱۰ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار دادند با این کار محصول به دست آمده به صورت ژله تشکیل شد. به منظور خشک کردن ژل به دست آمده، آن را دمای اتاق به مدت ۱۵ روز نگهداری کرده و نهایتاً این ژل را به ۳۰۰ میلی لیتر پارافین مایع افزوده و با تزریق گاز نیتروژن به محلول به مدت زمان ۱۲ ساعت کاتالیست آبکی بوهیمیت را به دست آوردند.

۴- سنتز آلومینا با استفاده از بوهیمیت

همانطور که پیشتر گفته شد یکی از مهم ترین کاربردهای بوهیمیت بعنوان پیش ماده در تولید فازهای مختلف آلومینا می باشد که بیشترین کاربرد را در صنایع سرامیک دارد. علاوه بر این، آلومینا در زمینه های مختلف همچون تهیه کاتالیست ها، پایه کاتالیست ها و جاذب ها بصورت فراوان استفاده شده است. بوهیمیت تحت عملیات حرارتی خاص؛ به فازهای مختلف آلومینا تبدیل خواهد شد. آلومینا به طور گسترده ای در شکل های گوناگون از فازها وجود دارد و تنها فاز پایدار آلومینا، کوراندوم یا $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ است. تهیه $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ از هیدروکسیدها و اکسی هیدروکسیدهای مختلف به شدت به دما واکنش وابسته است. واکنش های زیر تولید فازهای مختلف آلومینا را با استفاده از مواد مختلف نشان می دهد هر سه ماده مورد نظر یعنی گیبسیت، بوهیمیت و بایریت در دماهای بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد به کوراندوم تبدیل خواهند شد. اما فاز گاما به راحتی با استفاده از بوهیمیت در دماهای بالای ۴۵۰ درجه سانتی گراد سنتز می شود [۵۴].

۵- نتیجه گیری

در این مقاله سعی شده است روش های مختلف تولید بوهیمیت و عوامل تأثیرگذار بر مورفولوژی محصول به تفصیل مورد بررسی قرار گیرد. در بین روش های موجود، روش هیدروترمال از لحاظ هزینه و سهولت کار از اهمیت خاصی برخوردار است؛ بنابراین در این مقاله تأثیر عوامل مختلفی چون دما، زمان و pH محلول بر محصول به دست آمده بررسی شد. نتایج حاصله حاکی از آن است که تغییر هر یک از متغیرها می تواند به شدت بر شکل و اندازه ذرات بوهیمیت تأثیر بگذارند. افزایش دما و زمان در روش هیدروترمال موجب بالا رفتن بلورینگی نانوذرات بوهیمیت سنتز شده می شوند. نانوساختارهای بوهیمیت سنتز شده با توجه به شکل و اندازه، سطح ویژه و سایر خصوصیات آنها می توانند در صنایع سرامیک بعنوان تقویت کننده و یا در تولید آلفا و گاما آلومینا کاربردهای ویژه داشته باشند.

مراجع

1. Komarneni S., J. Mater. Chem., 2, 1219-1230, 1992.
2. Hassanzadeh-Tabrizi S., Taheri-Nassaj E., Sarpoolaky H., Journal of Alloys and Compounds, Vol. 456, pp: 282-285, 2008.
3. Han K., Ko T., Journal of Alloys and Compounds, Vol. 473, pp: 490-495, 2009.

افزایش دمای واکنش در اتوکلاو (تا ۲۰۰°C) باعث بالا رفتن بلورینگی نانوذرات بوهیمیت سنتز شده می شود.

۲-۳- تأثیر pH محلول بر شکل نانوساختارهای بوهیمیت

عبداللهی فر [۴۴] در مقاله ای تأثیر pH محلول را بر خصوصیات بوهیمیت های سنتز شده با استفاده از روش هیدروترمال و مواد اولیه نیترات آلومینیوم و هیدروکسید سدیم بررسی نمود. نتایج تأثیر pH های (الف) ۴، (ب) ۵، (ج) ۱۰ و (د) ۱۲ بر ساختار نمونه های بدست آمده در شکل ۷ با استفاده از تصاویر TEM نشان داده شده است. از تصاویر به خوبی مشخص است که بوهیمیت در pH های اسیدی (۴ و ۵) بصورت نانومیله سنتز شده که در pH برابر ۴ میلها در کنار یکدیگر قرار گرفته اند و طول میلها کوتاه می باشد. عبارت دیگر نسبت فضایی (نسبت طول به عرض میلها) در این نمونه در محدوده (۱-۱۵) می باشد در حالی که این نسبت برای نمونه سنتز شده در pH برابر ۵ بیشتر می شود و در محدوده (۱-۵۰) قرار می گیرد؛ که نشان دهنده رشد میلها در جهت طولی در این pH می باشد. جالب توجه است که افزایش pH محلول به ۱۰ باعث تولید پولک هایی با اندازه حدود (۴۰-۱۰۰) نانومتر می شوند، اما زمانی که pH به ۱۲ افزایش می یابد نانوساختارهایی تولید می گردند که از پولک های تجمع یافته تشکیل شده اند. بنابراین با توجه به نتایج تصاویر بدست آمده pH محلول در روش هیدروترمال کنترل کننده شکل و اندازه نمونه های بدست آمده می باشد.

۳-۴- سایر روش ها

علاوه بر روش های ذکر شده در بخش های قبل، به روش های دیگری نیز می توان بوهیمیت را سنتز نمود؛ برای مثال هی و همکارانش [۴۶] با استفاده از روش هیدروترمال و به کمک اسید سولفوریک نانو میلها AlOOH را در دو مرحله سنتز نمودند. در مرحله اول، محلول NH_4OH را به صورت قطره قطره به محلول AlCl_3 در دمای اتاق اضافه نموده و محلول به دست آمده را بعد از سانتریفیوژ با استفاده از آب مقطر شستشو دادند. این کار تا جایی ادامه یافت که یون های کلراید که توسط معرف نیترات نقره شناسایی می شوند در محلول وجود نداشتند. در مرحله دوم مقدار مشخصی از Na_2SO_4 را داخل اتوکلاوی قرار داده و ماده سانتریفیوژ شده از مرحله قبل را با مقدار مشخص از آب مقطر به اتوکلاو افزوده و در شرایط ایزوترمال در دمای ۲۴۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۶ ساعت نگهداری نمودند. بعد از واکنش هیدروترمال اتوکلاو را در دمای اتاق سرد نموده، محصول به دست آمده در این روش بصورت نانو میل می باشد.

به عنوان نمونه دیگری از کارهای صورت گرفته به کار هیکز و پیناویا [۵۲] می توان اشاره داشت. آنها در دمای محیط به محلول آمین سورفکتانت در آب-اتانول، مقدار مشخصی از آلومینیوم بوتوکساید را اضافه نموده و با همزدن مغناطیسی آن را کاملاً بهم زده و محلول به دست آمده را در ظرف مهر و موم شده شیشه ای قرار داده و به مدت ۲۰ ساعت تحت عمل شیکر قرار گرفت. پس از این مدت، نانو ذرات بوهیمیت-سورفکتانت توسط فیلتراسیون تحت خلاء بازیابی شدند و سپس رسوبات را با آب مقطر و اتانول شستشو دادند و در دمای اتاق خشک نمودند. در کار دیگری لیو و گروه تحقیقاتی اش [۵۳] AlOOH را با استفاده از پیش ماده آلومینیوم پروپوکساید، اسید نیتریک، آب مقطر و پلیمر پلی اتیلن گلیکول (PEG۶۰۰) سنتز نمودند. در ابتدا مقدار مشخصی از پلیمر مذکور را در آب مقطر روی همزن مغناطیسی حل نموده و تقریباً ۶۰ گرم از آلومینیوم پروپوکساید را به محلول مورد نظر افزودند؛ سپس

25. Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-gel science, Academic Pr, 1990
26. Lee G.R., Crayston J.A., Advanced Materials, Vol. 5, pp: 434-442, 1993.
27. Zhang X., Wu Y., Liu G., He S., Yang D., Thin Solid Films, Vol. 516, pp: 5020-5026, 2008.
28. Demazeau G., Millet J.M., Cros C., Largeteau A., Journal of Alloys and Compounds, Vol. 262-263, pp: 271-274, 1997.
29. Abdollahifar M., Nekouei H., Zamani, M.R., Iran Patent, 76580, 2012.
30. Cai W., Yu J., Mann S., Microporous Mesoporous Mater., Vol. 122, pp: 42-47, 2009.
31. Liang H., Liu L., Yang Z., Yang Y., Cryst. Res. Technol., Vol. 45, pp: 195-198, 2010.
32. Zhang L., Lu W., Yan L., Feng Y., Bao X., Ni J., Shang X., Lv Y., Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 119, pp: 208-216, 2009.
33. Hou H., Zhu Y., Tang G., Hu Q., Materials Characterization, Vol. 68, pp: 33-41, 2012.
34. Wu X., Wang D., Hu Z., Gu G., Materials Chemistry and Physics, Vol. 109, pp: 560-564, 2008.
35. Chen X.Y., Lee S.W., Chemical Physics Letters, Vol. 438, pp: 279-284, 2007.
36. Chen X.Y., Zhang Z.J., Li X.L., Lee S.W., Solid State Com., Vol. 145, pp: 368-373, 2008.
37. Li Y., Liu J., Jia Z., Mater. Lett., Vol. 60, pp: 3586-3590, 2006.
38. Feng Y., Lu W., Zhang L., Bao X., Yue B., lv Y., Shang X., Cryst. Growth Des., Vol. 8, pp: 1426-1429, 2008.
39. Hao B. h., Fang K. m., Xiang L., Liu Q., International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, Vol. 17, pp: 376-379, 2010.
40. Zhu Y., Hou H., Tang G., Hu Q., European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, Vol. 6, pp: 872-878, 2010.
41. Alemi A., Hosseinpour Z., Dolatyari M., Bakhtiari A., Physical Status Solidi B, Vol. 249, pp: 1264-1270, 2012.
42. Haghnazari N., Abdollahifar M., Karami A.R., Changiz, K., The Journal of the Mexican Chemical Society, Accepted.
43. Haghnazari N., Abdollahifar M., Moradi R., Iranian Journal of Ceramic Science & Engineering, 2(2), 73-84, 2013.
4. Singh P., Kumar A., Kaur D., Optical Materials, Vol. 30, pp: 1316-1322, 2008.
5. Deng Y., Yang Q., Lu G., Hu W., Ceramics International, Vol. 36, pp: 1773-1777, 2010.
6. Rao C., Deepak F.L., Gundiah G., Govindaraj A., Progress in Solid State Chemistry, Vol. 31, pp: 5-147, 2003.
7. Kong J., Soh H.T., Cassell A.M., Quate C.F., Dai H., Nature, Vol. 395, PP: 878-881, 1998.
8. Jun Y.w., Choi J.s., Cheon J., Ange. Chemie Inter. Ed., Vol. 45, pp: 3414-3439, 2006.
9. Cruz A.M.d.A., Guillaume Eon J., Appl. Catal. A, Vol. 167, pp: 203-213, 1998.
10. Mishra D., Anand S., Panda R.K., Das R.P., Materials Letters, Vol. 53, pp: 133-137, 2002.
11. Ogata F., Kawasaki N., Nakamura T., Tanada S., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 300, pp: 88-93, 2006.
12. Kaya C., He J., Gu X., Butler E., Microporous and Mesoporous Mat., Vol. 54, pp: 37-49, 2002.
13. Abdollahifar M., Haghighi M., Babaluo A.A., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, in perss.
14. Abdollahifar, M., Journal of Chemical Research, 38, 154-148, 2014.
15. Abdollahifar M., Zamani M.R., Baygi E., Hosain N., Journal of the Serbian Chemical Society, Accepted.
16. Yamashita K., Ramanujachary K., Greenblatt M., Solid State Ionics, Vol. 81, pp: 53-60, 1995.
17. Wu Z., Shen, Y., Dong Y., Jiang J., J. of Alloys and Compounds, Vol. 467, pp: 600-604, 2009.
18. Li J., Wu Y., Pan Y., Guo J., Ceramics International, Vol. 33, pp: 361-363, 2007.
19. Ganesh I., Torres P.M.C., Ferreira J.M.F., Ceramics Inter., Vol. 35, pp: 1173-1179, 2009.
20. Kumar C.S., Hareesh U., Damodaran A., Warriar K., Journal of the European Ceramic Society, Vol. 17, pp: 1167-1172, 1997.
21. Yu Z.Q., Wang C.X., Gu X.T., Li C., Journal of Luminescence, Vol. 106, pp: 153-157, 2004.
22. Feng S., Guanghua L., Modern Inorganic Synthetic Chemistry, pp: 63-95, 2011.
23. Šubrt J., Štengl V., Bakardjieva S., Szatmary L., Powder Tech., Vol. 169, pp: 33-40, 2006.
24. Kong J., Chao B., Wang T., Yan Y., Powder Technology, Vol. 229, pp: 7-16, 2012.



50. MesgariAbbasi S., Nemat A., Rashidi A., Arzani K., *Ceramics International*, Vol. 38, pp: 3991-3998, 2012.
51. Abdollahifar M., Nekouei H., Movahedi S.A., Keshavarz N., Sotoodeh M.M., Alibabaei L., Marzieh H., *Journal of Nano Materials*, Accepted.
52. Hicks R.W., Pinnavaia T.J., *Chemistry of materials*, Vol. 15, pp: 78-82, 2003.
53. Liu L., Huang W., Gao Z. h., Yin L. h., *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, Vol. 18, pp: 123-127, 2012.
54. Boumaza A., Favaro L., Lédion J., Sattonnay G., Brubach J.B., Berthet P., Huntz A.M., Roy P., Tétot R., *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, pp: 1171-1176, 2009.
44. Abdollahifar M., *Journal of Applied Chemistry*, Accepted.
45. Haghazari N., Abdollahifar M., Jahani F., *the Journal of the Mexican Chemical Society*, Submitted.
46. He T., Xiang L., Zhu W., Zhu S., *Materials Letters*, Vol. 62, pp: 2939-2942, 2008.
47. Li G., Liu Y., Liu D., Liu L., Liu C., *Materials Research Bulletin*, Vol. 45, pp: 1487-1491, 2010.
48. Zhang J., Liu S., Lin J., Song H., Luo J., Elssfah E., Ammar E., Huang Y., Ding X., Gao J., *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp: 14249-14252, 2006.
49. Zhang L., Zhu Y.J., *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, pp: 16764-16768, 2008.