

RŮST KRYSŤALŮ V GELECH A HYDROTERMÁLNÍ TECHNIKOU

Milan Růžička

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU Bratislava

1 Úvod

Obě uváděné metody růstu krystalů nepatří sice mezi nejpoužívanější, ale v mnohých případech lze krystaly některých látek vypěstovat pouze těmito metodami.

Krystalizace v gelech je určena především pro přípravu monokrystalů látek, které jsou ve vodě málo rozpustné, teplotně labilní, nemají reálný bod tání nebo vykazují několik modifikací rozdílné krystalové struktury. Metoda je vhodná zejména pro přípravu velmi křehkých krystalů, mezi které patří např. bílkoviny. Avšak touto technikou se dají připravit i krystaly látek dobře rozpustných, např. KDP (KH_2PO_4) nebo ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

Význam *hydrotermální techniky* spočívá zejména v možnosti přípravy velkých a čistých monokrystalů bez dislokací. Nachází uplatnění při přípravě sloučenin s neobvyklým oxidačním stupněm prvku (např. ferromagnetický CrO_2), dále k přípravě nízkoteplotní fáze některých sloučenin (např. $\alpha\text{-SiO}_2$) a nebo k syntéze metastabilních sloučenin (např. subjodidu Te_2).

2 Růst krystalů v gelech

První zmínky o použití gelů jako nosiče pro růst krystalů se objevují již koncem 19. století. Úvodní práci z dané problematiky uveřejnil roku 1886 Lissegang. Rozvoj této metody a její použití pro speciální účely však nastaly až ve 2. polovině 20. století hlavně díky úsilí K.H. Henishe [1,2].

Metoda růstu krystalů z gelů je v podstatě metodou růstu krystalů z roztoku, avšak roztok je obklopen polymerní strukturou gelu. Síťová struktura gelu má velký vliv na růst krystalu v jakémkoliv jeho fázi. Krystal roste v místech, kde vznikl jeho zárodek. Není zapotřebí držáku a na růst krystalů nemají vliv náhodné fluktuace přesycení, které jsou příčinou defektů v krystalech pěstovaných klasickými metodami z roztoku. Přenos hmoty směrem ke krystalu se děje pouze difusí rozpuštěné látky gelem. Různé druhy proudění, se kterými se v roztocích setkáváme, zde absentují.

Obecně lze říci, že princip metody je založen na reakci dvou látek rozpuštěných ve vodě. Roztoky jsou na počátku od sebe odděleny vrstvou gelu a rozpuštěné látky k sobě navzájem difundují a reagují spolu. Vrstva gelu dostatečně zpomalí rychlost difuze a tím i rychlost dosažení kritického přesycení. V důsledku malého přesycení v místě střetu je počet vznikajících zárodků zredukován na minimum. Proto mohou vyrůst poměrně velké krystaly, které v některých směrech dosahují délky až 20 mm [1-4].

2.1 Druhy gelů

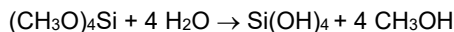
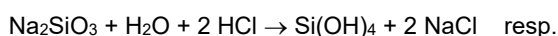
Podle způsobu vzniku a vlastností (zejména stability) rozeznáváme tři druhy gelů:

- *Lamelární gely* jsou v podstatě přírodní jíly jako je např. bentonit s přirozenou lamelární strukturou.
- *Fyzikální gely* vznikají polymerizací za zvýšené teploty a tlaku. Přechod roztok–gel je reverzibilní. Jejich představiteli jsou želatina a agar. Pro pěstování krystalů se však převážně používá agar a to ve formě 1 až 2%-ního roztoku. Vzhledem k tomu, že agar se nejčastěji používá jako růstové medium pro mikrobiologické kultury, práce s ním musí probíhat ve sterilních podmínkách.
- *Chemické gely* získáme kondenzací nebo kopolymerizací roztoků polyakrylamidu, křemičitanu sodného, tetrametoxysilanu (TMOS) nebo tetraethoxysilanu (TEOS) a jejich forma je založena na chemické vazbě. Přechod roztok-gel není reverzibilní a proto jsou tyto gely velmi stabilní.

Rozdíl mezi chemickými a fyzikálními gely je ve způsobu uspořádání částic. Částice, vzniklé chemickou reakcí, se formují v gel na základě chemických vazeb na rozdíl od gelů fyzikálních, kde částice jsou navzájem poutány jen slabými van der Waalsovými silami. Samotná struktura gelu závisí na způsobu přípravy. Nejčastěji používaný nosný materiál v této metodě je gel kyseliny křemičité (silikagel).

2.2 Příprava křemičitého gelu

Křemičitý gel - silikagel získáme hydrolyzou roztoku křemičitanu sodného (vodní sklo) nebo častěji z tetrametoxysilanu nebo tetraethoxysilanu podle rovnic:



Silikagel se připravuje vždy ve vodném prostředí a jeho pH lze nastavit mezi 3 a 8, tak, aby vyhovovalo růstovým podmínkám. Gel připravený z TMOS nebo TEOS neobsahuje sodík. Ten je v některých případech reakcí v gelu nežádoucí a pokud gel připravujeme z křemičitanu sodného, musíme z něj sodík promýváním vyplavit. Polymerizace silikagelu po hydrolyze závisí na pH, teplotě a obsahu Si a koncentraci přísad.

Důležitou fyzikální vlastností gelu spojenou s průběhem jeho polymerizace je hustota gelu a s ní spojená velikost pórů. Struktura a hustota gelu ovlivňuje i rychlost růstu a velikost krystalů. Obecně

Ize říci, že čím je gel hustější, tím mají vypěstované krystaly horší kvalitu a jsou častěji kontaminovány křemíkem. A naopak, velmi zředěný gel neúměrně prodlužuje čas nutný k vytvoření zárodků. Optimální hustota gelu by se měla pohybovat v rozmezí od 1,035 do 1,040 gcm⁻³ a velikost pórů od 25 do 100 Å.

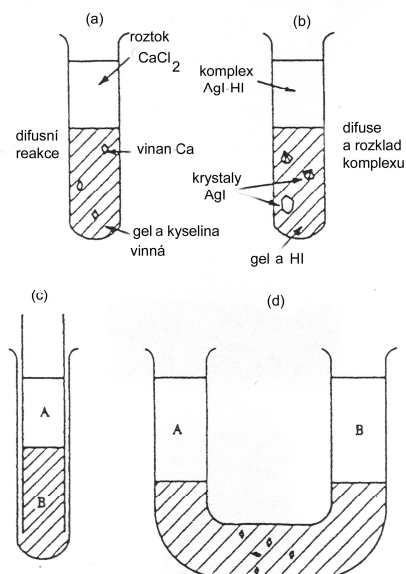
2.3 Příprava agarového gelu

Agarový gel se připravuje z polysacharidu agarosa, který je izolován z agaru. Tvorba gelu probíhá ve dvou stupních. Nejprve se jednoduché řetězce agarosy spojí a vytvoří dvojitou spirálu a následovně se spirály bočně propojí za tvorby vláken. Teplota těchto přeměn se pohybuje v rozmezí 15 až 40 °C. Výsledná struktura gelu je závislá na způsobu tepelného zpracování. Vazba mezi molekulami agarového gelu je velmi slabá a proto je tento gel vhodný zejména pro křehké materiály.

Podrobné podmínky přípravy gelů, závislost tuhnutí gelu na teplotě, iontové síle a koncentraci jednotlivých složek gelů uvádí Henisch [1,2].

2.4 Metody růstu krystalů v gelech

Nároky na konstrukci aparatury nejsou velmi náročné. V tom nejjednodušším případě vystačíme s větší zkumavkou nebo jednoduchou U – trubicí vhodného průměru a termostatem pro udržení konstantní teploty. V literatuře jsou popsána nejrůznější komplikovaná zařízení, která jsou však většinou zaměřena na snadnou separaci už vypěstovaných krystalů.



Obr. 1. Aparatury pro růst krystalů v gelu

(a), (b) – ve zkumavkách; (c) - zkumavka s trubicí pro snazší vyjmutí gelu s krystal; (d) - systém s U - trubicí; A, B - reakční složky.

Metody pěstování mohou být v zásadě rozděleny do dvou základních skupin.

Jednoduchá difuze je charakterizována tím, že jedna ze složek reakce je v gelu přítomna, zatímco druhá složka je v roztoku nad sloupcem gelu - viz

obr. 1 (a), (b), (c). V uspořádání (a - c) se jedná o případ dvouvrstvé jednoduché difuze. Přímý kontakt dvou reaktantů na hranici gelu vede k nežádoucí tvorbě drobných krystalů. Je proto účelné dolní gel, nasycený roztokem s reaktantem, převrstvit neutrálním gelem, který difuzi reaktantů zpomalí. V tomto případě hovoříme o trojvrstvé jednoduché difuzi.

Dvojitá difuze je realizována zpravidla v tzv. U - trubicí, kde v každém rameni je roztok jedné složky a mezi nimi se nachází neutrální gel. Složky difundují gelem a reagují spolu (viz obr. 1d).

Podle druhu chemického děje, jakým vzniká látka, která krystalizuje, rozdělujeme metody růstu v gelu do čtyř kategorií:

Metoda reakční. Je založena na tom, že gelem proti sobě difundují dvě dobře rozpustné látky. V místě střetu spolu reagují za vzniku nerozpustného produktu. Postup se používá pro přípravu krystalů např. BaSO₄ z Na₂SO₄ a BaCl₂, které jsou ve vodě rozpustné.

Metoda chemické redukce. Metoda je vhodná pouze pro růst krystalů kovů. Jako příklad slouží příprava šupinek zlata. Roztok AuCl₃ difunduje gelem a je redukován kyselinou mravenčí (resp. kyselinou šťavelovou) přítomnou v gelu na zlato, které krystalizuje.

Metoda rozkladu komplexu. Postup přípravy krystalů je následující: Ve vodě nerozpustná látka, jejíž krystalu požadujeme, se nejprve převede vhodným komplexotvorným činidlem na rozpustný komplex, který putuje gelem. Koncentrace komplexotvorného činidla se během difuze postupně snižuje a látka po dosažení kritického přesycení krystalizuje. Tak byly připraveny např. vysoce opticky kvalitní krystaly CuCl z komplexu CuCl-HCl. Je možné použít i postup, při kterém komplex nerozpustné látky putuje gelem k místu, kde reaguje s jiným činidlem než komplex rozkládá a výsledná nerozpustná látka krystalizuje.

Metoda snižování rozpustnosti. Při této metodě dosáhneme přesycení nutné ke krystalizaci snižováním teploty gelu, jež je prostoupen nasyceným roztokem látky, a nebo vytěsňováním (vysrážením) látky z roztoku vhodným rozpouštědlem (např. acetonem, ethanolem a pod.). Protože oba procesy jsou dostatečně pomalé a roztoky v gelu natolik zředěné, vzniká pouze omezený počet zárodků. Touto metodou byly vypěstovány krystaly různých látek a byla použita dokonce i pro sloučeniny rozpustné ve vodě, jako např. KDP nebo ADP

Podobnost uvedených metod s klasickými metodami růstu krystalů z nízkoteplotních roztoků je víc než zřejmá.

Použití gelu pro pěstování krystalů má řadu výhod:

- Pro látky málo rozpustné je to často jediná metoda jak připravit jejich krystaly. Např. hexakvanoželeznatany, které v roztocích tvoří koloidy, v gelech vyrostly v krystaly vhodné pro RTG analýzy.
- Metoda se hodí pro krystalizaci látek teplotně labilních a mechanicky křehkých (organické látky, např. bílkoviny).
- Na rozdíl od krystalizace ve volném roztoku, je v gelech potlačena konvekce a k transportu hmoty dochází pouze difuzí.

- Gel je poddajný, uvolňuje místo rostoucímu krystalu a současně slouží jako jeho nosič.
- Rostoucí krystal není v kontaktu se stěnou nádoby ani držákem (nevznikají tzv. růstové trychtýře).
- Gel podporuje růst pouze několika krystalů, protože nukleace v gelu je obtížnější.
- Rostoucí krystal lze přímo pozorovat.
- Příprava krystalů není finančně a ani prostorově náročná. Zkumavky a U - trubice jsou levné a tím, že se krystalizace provádí většinou při laboratorní teplotě, stačí k udržování teploty jednoduchý termostat nebo temperovaná místnost. Navíc, současně může probíhat několik experimentů.
- V krystalech se nevyskytují tepelná prnutí a tak vykazují minimum defektů.

Naopak nedostatkem při růstu krystalů z gelů je možná inkorporace gelu do krystalu.

Technikou růstu krystalů v gelech lze připravit jak anorganické tak i organické materiály. Z anorganických materiálů jsou to většinou nerozpustné soli (např. AgCl, PbBr₂, PbCrO₄, PbHPO₄, PbWO₄, aj.) a kovy. Příkladem růstu kovových krystalů mohou být, jak již bylo uvedeno, krystalky Au připravené redukcí AuCl₃. Z organických materiálů byla věnována velká pozornost přípravě krystalů nerozpustných octanů, šfavelanů apod. a zejména biologickým materiálům, jako jsou proteiny, jejichž krystalizace jinými metodami je velmi obtížná nebo zcela nemožná. Nelze opomenout, že touto technikou byly připraveny i kvalitní organické krystaly, vhodné pro nelineární optiku, jako např. POM (3-methyl-4-nitropyridin-1-oxid) [5] nebo PNP (perhydrotrifenylen) [6].

Seznam připravených krystalů je rozsáhlý a zájemce o tuto metodu nalezne v doporučené literatuře mnoho příkladů [1,2,4,7].

Přestože metoda růstu v gelech nepatří mezi průmyslově využitelné postupy pro ekonomickou přípravu velkých krystalů, našla pro své přednosti místo při přípravě krystalů materiálů s určitými specifickými vlastnostmi (PbHPO₄, PbWO₄, PbBr₂ aj.) a i v budoucnosti lze očekávat její další rozvoj a široké využití pro přípravu krystalů především pro vědecké účely. K této předpovědi přispívají i práce z posledního období [8,9] nebo práce Frankeho a Mehrana [10], kteří uplatnili růst v gelu za hydrotermálních podmínek. Vývoj nových gelů, jako je např. polyetylenoxidový gel (PEO) otevírá možnosti krystalizace koordinačních sloučenin v nevodném prostředí [11].

Literatura

- [1] H.K. Henisch, *Crystal in gels and Liesegang rings*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.
- [2] H.K. Henish, *Crystal growth in gels*, The Pennsylvania State University Press, University Park 1970.
- [3] S.K. Arora, *Prog. Crystal Growth Charact.* 4 (1981) 345.
- [4] F. Lefaucheux, M.C. Robert, *Handbook of Crystal Growth Vol. 2*, Ed. D.T.J. Hurlle, North-Holland, 1994, str. 1273.
- [5] P. Andrezza et al., *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 8.

- [6] B. Březina, J. Hulliger, *Cryst. Res. Technol.* 26 (1991) 155.
- [7] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, VEB Verlag, Berlin 1988.
- [8] K. Nitsch, M. Nikl, M. Rodová, and S. Santucci, *phys. stat. sol. (a)* 179 (2000) 262.
- [9] H. Kusumoto, T. Kaito, S. Yanagiya, A. Mori, T. Inoue, *J. Crystal Growth* 277 (2005) 536.
- [10] W.A. Franke, N.A. Mehran, *Cryst. Res. Technol.* 27 (1992) 295.
- [11] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1074.

3 Hydrotermální růst

Pojem „hydrotermální“ má svůj původ v geologickém pojmenování způsobu formování minerálů v sopečné lávě v přítomnosti vody za vysoké teploty a tlaku. V praxi se tento jev využívá pro přípravu monokrystalů látek, které jsou za normálních podmínek ve vodě relativně nerozpustné. Princip hydrotermálního růstu krystalů je založen na zvyšování rozpustnosti látek se zvyšováním teploty a tlaku. Krystalizační děj probíhá ve vysokotlaké nádobě – autoklávu, kde rozpouštění látky se děje v jeho teplejší části, v tzv. zásobní zóně a krystalizace v chladnější části, v růstové zóně. V důsledku tepelného gradientu mezi těmito tepelnými zónami je materiál do růstové zóny transportován prouděním.

O hydrotermálních podmínkách hovoříme tehdy, pokud vodné roztoky překročí teplotu 100 °C a kdy tlak vodních par v systému je vyšší než atmosférický. Zvyšováním teploty systému se zvyšuje nejen rozpustnost přítomných látek, ale současně i rychlost probíhajících reakcí. Zvýšení tlaku související se zvyšující se teplotou, je jen průvodním jevem a nemá na rozpustnost látek rozhodující vliv. Příklad změny rozpustnosti SiO₂ v závislosti na teplotě a tlaku při hydrotermálních podmínkách je uveden v Tab. 1.

Tab. 1. Rozpustnost SiO₂ v H₂O v závislosti na teplotě a tlaku.

teplota [°C]	tlak [MPa]	rozpustnost SiO ₂ (hm. %)
400	101,3	0,14...0,17
	202,6	0,22...0,23
	304	0,26
	405,3	0,30
450	304	0,43
500	101,3	0,26
600	101,3	0,30
	304	1,20

První experimenty spojené se sledováním rozpustnosti v závislosti na teplotě a tlaku, spojené s přípravou krystalů uhličitánů barnatého a

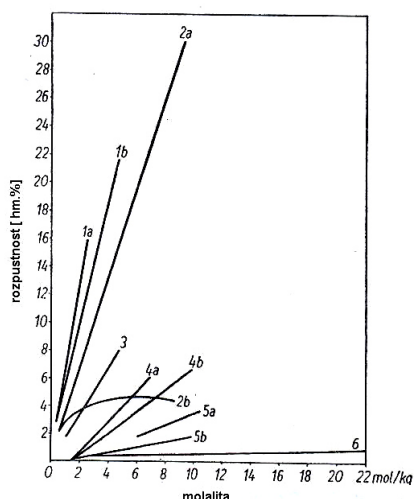
strontnatého úspěšně uskutečnil Bunsen a to již v první polovině 19. století [1]. Metoda však byla od počátku vyvíjena a používána převážně k růstu krystalů křemene [2]. K rozvoji technologie přípravy křemene, a to jmenovitě v Německu, přispěla značnou měrou 2. světová válka, jelikož tradiční přísun přírodního křemene do Německa z Brazílie byl blokován. Cílená průmyslová výroba krystalů křemene touto metodou započala v roce 1945 na základě studií R. Nackena [3].

Nejdůležitější podmínkou úspěšného zvládnutí procesu je dokonalá znalost chemických a fyzikálních vlastností rozpouštědla, rozpustnosti látek a vzájemných interakcí mezi složkami v systému za hydrotermálních podmínek. Průběh hydrotermálního procesu není určován jen typem rozpouštědla, koncentrací a rozpustností výchozích látek, ale i složením fází, kinetikou a růstovým mechanismem vznikajících monokrystalů.

K nalezení optimálních podmínek růstu a optimální konstrukce aparatury musíme získat i informace o vlivu koncentrace, viskozity, stlačitelnosti, expanzním koeficientu a dielektrické konstanty rozpouštědla na průběh procesu. Z bezpečnostních důvodů nás musí zajímat toxicita a korozivní účinky fluida.

I když výběr rozpouštědla lze provést na základě znalosti všeobecně známých fyzikálně-chemických zákonů, obecně platí, že rozpustnost látky se zvyšuje se zvyšováním dielektrické konstanty rozpouštědla a taktéž i z důvodů vzniku chemické vazby mezi rozpouštědlem a rozpuštěnou látkou. Informace o změnách dielektrické konstanty média v závislosti na teplotě dovoluje nám předvídat chování rozpuštěné látky. To je při vyhodnocování její iontové aktivity velmi důležité.

Na rozpustnost látek mají vliv také další látky, tzv. mineralizátory, které jsou do systému přidávány. Jako příklad je na obr. 1 uveden vliv NaOH na rozpustnost některých systémů.



Obr. 1. Křivky rozpustnosti některých látek za hydrotermálních podmínek jako funkce koncentrace NaOH [4].

1a – $\text{SiO}_2\text{-NaOH}$, 450 °C, stupeň naplnění 55%; 1b – $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$, 450 °C, stupeň naplnění 55%; 2a – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$, 430 °C, 145 MPa; 2b – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$,

430 °C, 145 MPa; 3 – $\text{LiGaO}_2\text{-NaOH}$, 400 °C, 58,6 MPa; 4a – ZnO-NaOH , 360 °C, 55 MPa; 4b – ZnO-KOH , 360 °C, 55 MPa, 5a – ZnS-KOH , 450 °C, 55 MPa, 5b ZnS-KOH , 360 °C, 55 MPa, 6 – $\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_4\text{-KOH}$, 650 °C, 103 MPa.

Jak lze z obrázku vyčíst, rozpustnost ovlivňuje i tlak v systému, který je vedle teploty určen i stupněm (%) plnění autoklávu.

Viskozita média určuje difusní rychlost rozpuštěné látky. Přítomnost různých mineralizátorů (např. NaOH, Na_2CO_3 atp.) viskozitu snižuje a ta pak dosahuje hodnot až o dva řády nižších než u čistých rozpouštědel.

Stlačitelnost média se zvyšováním teploty zvyšuje a snižuje se snižováním jeho hustoty. Pokud získáme informace o stlačitelnosti média lze jich využít k stanovení změn hustoty média na tlaku. Tato informace je důležitá, protože zejména rozpustnost látky je s hustotou v přímém vztahu.

Teplotní roztažnost média společně se stupněm plnění autoklávu určuje tlak v autoklávu. Pracovní hodnota tlaku přímo determinuje požadavky na kvalitu a vlastnosti autoklávu. Vyšší požadavky zvyšují ale ekonomickou náročnost experimentu a určují i požadavky na bezpečnostní opatření. Se zvýšenými náklady a zabezpečením provozu bezprostředně souvisí i případná toxicita a korozivní účinky hydrotermálního média.

3.1 Experimentální stanovení rozpustnosti

Základním předpokladem úspěšné přípravy krystalů hydrotermální metodou je v první řadě znalost rozpustnosti krystalizující látky, resp. ostatních reakčních komponentů. Jelikož tato informace obvykle není k dispozici, musíme si teplotní i tlakovou závislost, popř. i vliv mineralizátoru, sami určit. Stanovení za hydrotermálních podmínek jsou však nepoměrně náročnější než stanovení prováděná za "normálních" podmínek.

V praxi stanovení rozpustnosti lze uskutečnit dvěma způsoby. První je založen na *odběru vzorku* a lze ho použít, jestliže v autoklávu existují dvě fluidní fáze. K stanovení rozpustnosti se používá dvoukomorový autokláv, ve kterém se komory dají od sebe oddělit uzávěrem. Po dosažení fázové rovnováhy v první komoře a odečtení teploty a tlaku, se otevře ventil mezi komorami. Jakmile se tlak a teplota ustálí na původní hodnotě, přechod mezi komorami se opět uzavře. Z druhé, oddělené komory, odebereme vzorek, ve kterém stanovíme koncentraci rozpuštěné látky vhodnou analytickou metodou.

Jiný postup stanovení rozpustnosti, spojený s odběrem vzorku, se používá u jednodemorové aparatury, která však musí být vybavena speciálním vypouštěcím kohoutkem [5]. Po ustálení fázové rovnováhy v systému se tímto kohoutkem odpustí malé množství roztoku a to jen takové množství, aby se v systému nenarušily rovnovážné podmínky. Vzorek necháme ochladit na laboratorní teplotu a opět analyzujeme.

Jiná situace nastává, jestliže se v systému nachází pouze jedna fluidní fáze. V takovém případě je výhodné *použít metodu hmotnostního úbytku* [6], která

je spojena s určitými problémy. Stanovení rozpustnosti je totiž poněkud obtížné pokud sloučenina v široké teplotní oblasti za hydrotermálních podmínek nevytváří metastabilní roztok.

Nejméně problematický princip stanovení rozpustnosti touto metodou je následující: Zvážený krystal se umístí do autoklávu a nastaví se žádaná teplota. Po dosažení fázové rovnováhy, kdy jedinou fluidní fází je buď kapalina nebo plyn, je mírou rozpustnosti dané látky úbytek hmotnosti krystalu. Zvýšenou pozornost musíme věnovat tomu, abychom dosáhli požadované teploty přesně a to proto, abychom zabránili buď úbytku materiálu při vážení, nebo abychom nevážili s krystalem i materiál, který se vysrážel při ochlazení systému.

Ve většině případech se rozpustnost látky řídí van Hoffovým zákonem a její teplotní průběh je závislý na hustotě.

3.2 Zařízení

Růst krystalů za hydrotermálních podmínek vyžaduje, jak již bylo několikrát zmíněno, vysokotlakou aparaturu, která musí být uzpůsobena tak, aby bylo možné plynule měnit, kontrolovat a zaznamenávat teplotu a tlak. Vlastní tlaková nádoba – autokláv - je obvykle válcového tvaru. Její návrh a výroba je poměrně složitá úloha, avšak existují i komerčně vyráběná zařízení, která uvedené požadavky splňují. Ideální aparatura by měla splňovat ještě další požadavky. Měla by:

- být odolná vůči korozivním účinkům rozpouštědla (kyseliny, zásady), jež s rostoucí teplotou a tlakem značně narůstají.
- být snadno a rychle smontovatelná a demontovatelná, vhodná pro vícenásobné použití.
- mít rozměry zaručující požadované teplotní podmínky, především gradient.
- vykazovat dobré mechanické vlastnosti - těsnost, odolnost vůči vysokým teplotám a tlakům po dlouhou dobu

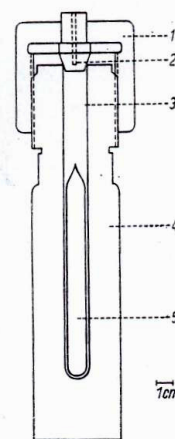
Aparatury pro hydrotermální růst krystalů principiálně rozlišujeme podle toho, zda se jedná o aparaturu s vnějším nebo s vnitřním ohřevem.

Využití autoklávů s vnějším ohřevem má však své omezení a to vzhledem k nedostatku vhodných konstrukčních materiálů, které odolávají extrémním teplotám. Z technických důvodů jsou v současné době nejčastěji používané autoklávy s vnitřním ohřevem, které jsou i komerčně dostupné. Některé modely odolávají tlakům až do 1 GPa a teplotám do 1400°C. Ucelený přehled různých typů autoklávů s vnějším i vnitřním ohřevem a jejich tlakovou a teplotní charakteristikou uvádí Rabenau [7] nebo Byrappa [8], včetně hodnocení možností jejich použití.

Pokud bychom však byli nuceni z různých příčin přistoupit ke konstrukci vlastního autoklávu, je nanejvýš žádoucí, abychom se na začátku nejdříve seznámili s vlastnostmi různých konstrukčních materiálů. To proto, aby zvolené materiály za námi předpokládaných experimentálních podmínek výše uvedené podmínky pro vlastnosti aparatury splňovaly. Přehled použitelnosti některých materiálů a jejich fyzikální vlastnosti uvádějí Laudise a Nielsen [9].

Může-li náš experiment proběhnout za nižších teplot (do 350 °C) a tlaků (< 50 MPa), postačí pro experimentální účely častokrát jen silnostěnná skleněná nebo křemenná trubice.

Korozivní síla vodních par za vysokých teplot a tlaků, navíc umocněna přítomností krystalizující látky a mineralizátoru, je obrovská. Ne vždy konstrukční materiál autoklávu dlouhodobě odolává korosi. Vedle bezpečnostních problémů si musíme dále uvědomit, že produkty korose mohou znečistit krystal. Z tohoto důvodu se do vnitřního prostoru autoklávu vkládají vložky (ampule), které jsou vyrobeny z různých inertních materiálů (obr. 2) a jsou za daných experimentálních podmínek trvale chemicky odolné.



Obr. 2. Autokláv s vnitřní křemennou ampulí [10].

1 – šroubový uzávěr; 2 – uzavírací kužel s otvorem pro termočlánek; 3 – prostor naplněný CO₂; 4 – těleso autoklávu; 5 – křemenná ampule.

Přehled vhodných materiálů pro zhotovení zmíněných vložek uvádí tab. 2. Jiná možnost ochrany vnitřního prostoru autoklávu je pokovení jeho vnitřních stěn chemicky odolným ušlechtilým kovem.

Samotný výběr a konstrukce vložek závisí nejen na konstrukci vnitřního prostoru autoklávu, ale i na podmínkách samotného experimentu [10].

Dalším a nemalým problémem, spojeným s konstrukcí aparatur pro hydrotermální růst, je regulace a snímání teploty a tlaku uvnitř autoklávu.

Autoklávy s vnějším ohřevem se jednoduše vloží do vertikální válcové pece a nastaví se požadovaný teplotní profil. Teplota jednotlivých zón je kontrolována programovatelnými regulátory. K měření teploty uvnitř autoklávu se používají zapouzďené termočlánky (např. termočlánek Pt-10%Rh) se šroubením. Součástí tělesa autoklávu může být pouzdro, do kterého se termočlánek vkládá. Pouzdro termočlánu musí být zhotoveno z materiálu, který je chemicky odolný, má malou tepelnou kapacitu a odolává vysokým pracovním tlakům v autoklávu

Měření tlaku uvnitř autoklávu je však spojeno s určitými potížemi a provádí se oklikou. Při rutinních

experimentech se tlak určuje pomocí tzv. Kennedyho P-V-T diagramu [12], kde hodnota tlaku je odvozena ze stupně naplnění a vnitřní teploty v autoklávu. Pro měření P-V-T diagramů bylo navrženo několik aparatur, mezi které patří i aparatura pro silné korosivní fluida podle Kolba a Laudise [13]. Pro měření a kontrolu hodnot tlaku jsou dnes však již dostupná komerční zařízení.

Tab. 2. Vlastnosti materiálů pro konstrukci vložek do autoklávů

materiál	T (°C)	roztoky	poznámka
Ti	550	chloridy, hydroxidy, sírany, sulfidy	korose v roztocích: > 25% NaOH, > 10% NH ₄ Cl (při 400°C)
Ag	600	hydroxidy	postupná rekrystalizace a křehnutí, částečně se rozpouští
Pt	700	hydroxidy, chloridy, sírany	černání v chloridech v přítomnosti iontů síry, částečné rozpouštění Pt v hydroxidech
teflon	300	chloridy, hydroxidy	slabá tepelná vodivost
Ta	500	chloridy	korose v roztocích NH ₄ Cl > 78%
Pyrex	300	chloridy	
Cu	450	hydroxidy	korose je redukována v přítomnosti fluoridů a organických látek
grafit	450	sírany	nejvhodnější je pyrolytický grafit
Ni	300	hydroxidy	
křemen	300	chloridy	
Au	700	hydroxidy, sírany	částečně se rozpouští v hydroxidech

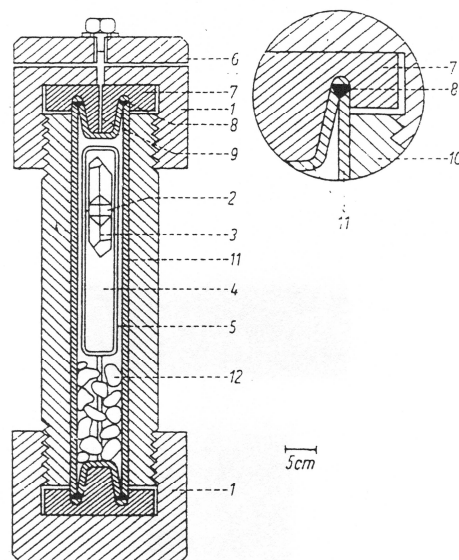
Každý experimentátor v oblasti hydrotermální syntézy si musí uvědomit, že vzhledem k vysokým teplotám, tlakům a korosivnímu působení roztoku uvnitř autoklávu existuje reálné nebezpečí jeho destrukce. Např. tlak par 140 MPa v nádobě objemu 100 cm³ představuje nashromážděnou energii s hodnotou 20 kJ. Každý autokláv je vlastně reálnou a potencionální bombou. Z bezpečnostních důvodů musí být proto opatřen pojistným tlakovým ventilem a v průběhu experimentu musí být aparatura od experimentátora oddělena ochrannou stěnou. Velké průmyslové autoklávy se umísťují nejen za ochranné štíty, ale i do bezpečnostních šacht.

Před každým novým použitím musíme autokláv podrobit důkladné technické prohlídce, aby se zjistily a odstranily jakékoliv zdroje netěsností a aby se posoudil jeho další bezpečný provoz. K mazání závitových částí autoklávu se výhradně používá grafit, který odolává i vysokým teplotám.

Schéma často používané konstrukce autoklávu pro růst krystalů podle Walkera a Buehlera [14] je

zobrazeno na obr. 3. Existují však i další možnosti v konstrukci autoklávů [8,10].

V současnosti se konstrukční problematikou aparatur pro hydrotermální růst krystalů zabývá zejména konstrukční oddělení Krystalografického institutu v Moskvě.



Obr. 3. Vysokotlakový autokláv pro růst krystalů SiO₂, 1 – šroubový uzávěr; 2 - zárodek; 3 - rostoucí krystal; 4 - alkalický roztok Na₂CO₃; 5 - železný závěsný rám pro zárodečné krystaly; 6 - ventil; 7 - uzávěr; 8 - svár mezi vnitřní trubkou a uzávěrem; 9 - pojistka; 10 - vnější obal z nízkouhlíkové oceli; 11 - vnitřní trubka; 12 - surovina.

3.3 Proces krystalizace

Běžný postup krystalizace za hydrotermálních podmínek je podobný růstu krystalů z nízkoteplotních roztoků a probíhá v třech krocích:

1. krok - rozpuštění výchozí látky, což je někdy spojeno i se syntézou.
2. krok - vytváření zárodků nové fáze. Zárodky lze do reaktoru i uměle osadit.
3. krok - samotný růst krystalu, buď programovaným chlazením nebo gradientovou metodou.

Velkou nevýhodou hydrotermálního procesu je, že průběh děje není možné sledovat, jelikož děj probíhá v hermeticky uzavřených neprůhledných autoklávech. Dalším problémem je zabudovávání (OH)⁻ iontů do krystalu, což je v mnohých případech příčinou jeho faktického znehodnocení.

Avšak hydrotermální růst krystalů, v porovnání s ostatními tradičními metodami má několik výhod:

- Lze syntetizovat sloučeniny s prvky v takovém oxidačním stavu, který lze za jiných podmínek jen obtížně získat, např. CrO₂.
- Technika je vhodná pro přípravu nízkoteplotních modifikací, např. α-SiO₂.

- Lze syntetizovat i některé metastabilní sloučeniny jako jsou např. subjodidy teluru – Te₂.
- Lze připravit vysoce čisté a kvalitní krystaly bez dislokací.

V přírodě byly nalezeny velké krystaly, které v dávné minulosti vznikly za hydrotermálních podmínek. Mezi ně patří např. krystal berylu o hmotnosti větší než 1000 g. V laboratorních podmínkách však připravujeme krystaly mnohem menší, avšak metoda našla uplatnění pro přípravu široké škály materiálů. Spektrum připravených krystalů se rozprostírá od čistých kovů po složité silikáty, fosfáty nebo wolframany. Technika je zejména využívána na přípravu piezoelektrických, magnetických a optických materiálů a i drahokamů jako je smaragd a rubín.

Hydrotermální metoda je universální a po úpravě zařízení ji lze snadno použít i pro jiné účely než je jenom růst krystalů. Jedná se o speciální požadavky jako je příprava různých keramik, rozklad složitých molekul, v metalurgii, při studích korose atd. Metoda byla použita např. i pro epitaxní růst [15,16] nebo dopování α -SiO₂ isotopy ¹⁸O a ¹⁹O [17].

Ucelený a podrobný přehled metod hydrotermální syntézy, spojený s teoretickými pohledy na problematiku a seznamem připravených krystalů uvádějí práce [18-23]

Literatura

- [1] R. Bunsen, Annalen 65 (1845) 557.
 [2] G. Spezia, Accad. Sci. Torino atti 40 (1905) 245.
 [3] R. Nacken, Fiat Final Report, No. 641 (1945).
 [4] R.A. Laudise, E.D. Kolb, Endeavour 28 (1968) 114.
 [5] G.W. Morey, J.M. Heisselgesser, Am. J. Sci. Bowen 367 (1952).
 [6] R.A. Laudise, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 562.
 [7] A. Rabenau, Angew. Chem. English Ed. 24 (1985) 1026A.
 [8] K. Byrappa, Handbook of Crystal Growth Vol. 2, Ed. D.T.J. Hurle, Elsevier Science B.V., North-Holland, 1994, str. 465.

- [9] R.A. Laudise, J.W. Nielsen, Solid State Phys. 12 (1961) 149.
 [10] A. Rabenau, H. Rau, Philips Techn. Rev. 30 (1969) 89 .
 [11] N. Lobachev, Crystallization Processes under Hydrothermal Conditions, Consultants Bureau, London 1974.
 [12] G.C. Kennedy, Am. J. Sci. 248 (1950) 5401.
 [13] E.D. Kolb, R.A. Laudise, J. Crystal Growth 56 (1982) 83.
 [14] A.C. Walker, E. Buehler, Ind. Eng. Chem. 42 (1950) 1369.
 [15] G.I. Distler et al., Krist. Techn. 13 (1978) 1025.
 [16] E.D. Kolb, R.A. Laudise, J. Crystal Growth 29 (1979) 29.
 [17] B. Sawyer, J. Crystal Growth 36 (1976) 273.
 [18] P.M. Dryburgh, B. Cockayne, K.G. Barraclough, Advanced Crystal Growth, Prentice Hall International, 1987.
 [19] R.A. Laudise, The Growth of Single Crystals, Prentice Hall, N.Y., 1970.
 [20] I. Tarjan, M. Matrai, Laboratory Manual on Crystal Growth, Budapest 1972.
 [21] K. Th. Wilke, J. Bohm, Kristallzüchtung, VEB Verlag, Berlin 1988.
 [22] K. Byrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, W. Andrew Publishing, NY, 2001.
 [23] www.knovel.com/knovel2/Toc.jsp?BookID=471.

4 Závěr

Obě diskutované metody nepatří k metodám, se kterými se setkáváme při pěstování krystalů nejčastěji, avšak zasluhují naši pozornost. Zatímco aparatury využívající techniku růstu v gelech jsou konstrukčně a finančně nenáročné v porovnání s aparaturami pro hydrotermální růst, mají obě metody jednu společnou vlastnost – umožňují nám připravit takové typy krystalů, při jejichž přípravě jiné metody selhávají. A jak již bylo uvedeno, jejich další rozvoj a využití není ještě zdaleka u konce.