



# سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات ZrC تولید شده به روش سل-ژل

ژل

فصلنامه  
سرامیک ایران

ابوالحسن نجفی

گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه، ایران



نویسنده مسئول و نویسنده اول:

دکتر ابوالحسن نجفی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۴۲ تا ۵۰

شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۱/۲۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۳/۱۷

DOR: 20.1001.1.17353351.1401.18.0.11.7

**چکیده:** در این پژوهش نانو ذرات کاربرد زیرکونیوم به روش سل-ژل با استفاده از پارامترهای pH و دما و کنترل آن در حین فرایند، سنتز شدند. زیرکونیوم پروپوکساید و رزین فنولیک به ترتیب به عنوان مواد اولیه Zr و کربن مورد استفاده قرار گرفتند. اثر پارامترهای pH و دما در فرایند سنتز این نانو پودرها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در مورد سل نشان داد که با کنترل pH در محدوده ۵، ذرات پیش‌سازنده حاوی Zr را در اندازه‌های زیر ۱۰ نانومتر می‌توان سنتز کرد. در داده‌های FTIR، پیوندهای Zr-O و Zr-C به ترتیب در محدوده ۵۶۰ و  $1505\text{ cm}^{-1}$  شناسایی شدند. نتایج XRD نشان داد در دمای  $700^\circ\text{C}$  ذرات کاربرد زیرکونیوم تشکیل نشده است و هنوز ترکیبات اولیه حاوی کربن و زیرکونیا هیچ واکنش شیمیایی انجام ندادند. در دمای  $1320^\circ\text{C}$  جوانه‌های اولیه کاربرد زیرکونیوم شروع به تشکیل کرده‌اند. با افزایش دما تا  $1420^\circ\text{C}$ ، از طریق واکنش‌های کربوترمال، مواد اولیه به کاربرد زیرکونیوم تبدیل می‌شوند. در دمای  $1420^\circ\text{C}$  اندازه کریستالیت‌های حاصل در حدود ۵ nm است. در مشخصه‌یابی طیف رامان دو باند نسبتاً قوی در محدوده‌های  $600$  و  $530\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که مربوط به باندهای Zr-C ذرات هستند. در حین عملیات هیدرولیز آلکوکسید زیرکونیوم در حضور فاز کربن و چگالش در دمای  $60^\circ\text{C}$  با پیوندهای Zr-O-C تشکیل شد. این شرایط امکان دست‌یابی به محصول ZrC را در دماهای پایین فراهم ساخت که آنالیز DTA مویید این موضوع بود. آنالیز DTA/TG نشان داد که جوانه‌های اولیه ذرات ZrC در محدوده دمایی  $1320^\circ\text{C}$  تشکیل شده است که الگوی پراش اشعه ایکس این موضوع را تایید می‌کند. تصاویر ریزساختاری SEM نشان داد که ذرات کاربرد زیرکونیوم در محدوده ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است و توزیع اندازه ذرات در محدوده باریک و یکنواخت صورت گرفته است.

کلمات کلیدی: نانو پودر، سنتز، سل-ژل، کاربرد زیرکونیوم، فرایند شیمیایی.

## ۱- مقدمه

کاربیدهای سرامیکی به دلیل خواص بی‌نظیری مانند مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا و خواص مکانیکی خوب، در دهه‌های اخیر، کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. این مواد به علت نقطه ذوب بالا، پایداری فازی و مقاومت به شوک حرارتی همواره مورد توجه می‌باشند. کاربیدها همچنین استحکام دما بالای بسیار مناسبی دارند. کاربیدها خصوصاً کاربیدهای دیرگداز هر روز اهمیت بیش‌تری در صنعت پیدا می‌کنند و علت این امر خواص مطلوب آن‌ها از قبیل استحکام بالا، سختی زیاد، مقاومت به خوردگی خوب و دیرگدازی است که می‌توان از آن‌ها در کاربردهای متفاوتی استفاده نمود. کاربرد زیرکونیوم به دلیل نقطه ذوب بالا، پایداری فاز جامد و مقاومت خوب در برابر شوک‌های حرارتی از پتانسیل زیادی برای کار در شرایط دما بالا برخوردار است. از طرف دیگر به دلیل سختی زیاد و مقاومت به سایش بالایی که دارد قابلیت کاربرد در ابزارهای برشی و مقاوم به سایش را نیز دارد [۱-۳]. اخیراً تکنیک‌های مختلفی نظیر احیاء کربوترمال، سنتز خوداحتراقی دما بالا و رسوب شیمیایی فاز بخار برای تولید این مواد توسعه یافته‌اند [۴-۶]. امروزه تلاش‌های زیادی برای گسترش مواد جدید به ویژه مواد نانو ساختار انجام شده است. این مواد، خواص



نوری، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند [۹-۷]. ذرات نانومتری، می‌توانند در محدوده وسیعی از کاربردها از فتونیک و الکترونیک گرفته تا حسگرهای بیولوژیکی و پزشکی به کار گرفته شوند [۱۰ و ۱۱]. روش‌های زیادی، از جمله فرآیند سل-ژل، رسوب شیمیایی از فاز بخار، آلیاژسازی مکانیکی، روش پلاسما و روش‌های الکتروشیمیایی از روش‌های معمول برای تولید نانو ذرات هستند [۱۲-۱۵]. در بین روش‌های شیمیایی، روش سل-ژل به دلیل سهولت روش، عدم نیاز به تجهیزات ویژه و تنوع محصولات تولیدی؛ متداول‌ترین روش تولید نانوذرات است [۱۶-۱۹]. از این رو با توجه به بهبود خواص مواد در مقیاس نانو و نیز مزایای روش سل ژل هدف از انجام این تحقیق سنتز نانو پودر کاربید زیرکونیم به روش سل ژل است. در پژوهشی که مایکل و همکارانش انجام دادند نانوذرات ZrC را با روش سل-ژل از طریق استفاده از مواد اولیه زیرکونیوم پروپوکساید، استیک اسید و ساکاروز به عنوان منبع کربن سنتز شد [۲۰]. شیخ و همکارانش، کاربید زیرکونیا/کاربید سیلیس را از طریق استفاده از مواد اولیه زیرکونیوم پروپوکساید و محلول TEOS در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد از طریق واکنش کربوترمیک سنتز کردند [۲۱]. لی و همکارانش نانوپودر ZrC-SiC را از طریق فرآیند سل-ژل سنتز کردند. سل‌های اولیه به ترتیب برای تهیه زیرکونیا و سیلیس از منابع زیرکونیوم اکسی کلراید<sup>۱</sup> و تتراآتوکسیلان<sup>۲</sup> تهیه شدند. دو تا سل با یکدیگر مخلوط شده و ساکارز به عنوان منبع کربن اضافه شد. سپس در دمای ۱۵۰۰ درجه به مدت ۱ ساعت تحت خلا حرارت داده شدند. قطر متوسط ذرات ۱۸۰ نانومتر به دست آمد [۲۲]. پارامترهای مختلفی جهت سنتز نانو ذرات مواد به روش سل-ژل مطرح شده است، که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به پارامتر pH اشاره نمود. به عنوان مثال در سنتز ذرات کاربیدی SiC و B4C جهت کنترل اندازه ذرات در داخل سل از پارامتر pH استفاده شده است [۲۳ و ۲۴]. وو و همکاران، کامپوزیت ZrC/C را توسط روش سل-ژل تهیه نمودند. این محصول از طریق واکنش مواد اولیه ZrO<sub>2</sub> و کربن در دمای بالا تشکیل شد [۲۵]. با بررسی منابع مشخص شد که سنتز نانو ذرات کاربید زیرکونیم به روش سل-ژل با استفاده از پارامترهای pH و دما و کنترل آن در حین فرایند صورت نگرفته است بنابراین در این پژوهش در مرحله اول سنتز با کنترل pH ذرات داخل سل در ابعاد زیر ۱۰ نانومتر و در مرحله دوم سنتز با کنترل دما تولید محصول نهایی با خواص مهندسی بالا، نظیر مورفولوژی یکنواخت و بلورینگی بالا مدنظر است.

## ۲- مواد و روش‌های آزمایش

### ۲-۱- مواد

کمپلکس ایزوپروپاکسید زیرکونیوم (IV) ایزوپروپانول (Sigma-Aldrich, Zr[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)، اسید کلریدریک (Merck Ag, HCl، آلمان)، هیدروکسید سدیم (Merck Ag, NaOH، آلمان)، پروپانول (Merck Ag, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O، آلمان) رزین فنولیک (Resol، شرکت RIL 800 Resitan)، کربوکسیلات آمونیوم (D305, APC) و آب مقطر به عنوان مواد اولیه برای سنتز نانو پودر ZrC استفاده شد. شکل ۱ مراحل انجام کار را نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود ابتدا ۶۰ ml زیرکونیوم پروپوکساید همراه با ۶۰ ml آب مقطر و ۳۰ ml پروپانول تهیه شد. سپس رزین فنولیک به نسبت ۱ به ۱ به محلول فوق اضافه شد. محلول تحت سیستم برگشت‌پذیر بر روی یک همزن مغناطیسی کاملاً هموزن و یکنواخت شد. در این مدت pH محلول در حین یکنواخت‌سازی سل با اضافه کردن مقادیر لازم کاتالیزور کاملاً کنترل شد. در ادامه با افزایش دما (۶۰°C) ذرات به هم پیوسته و تشکیل ذرات ژل با پیوندهای حاوی عنصر Zr می‌دهند. بعد از اینکه ژل تهیه شد به مدت ۲۴ ساعت ژل در دمای ۱۱۰°C خشک شد و در آخر ژل خشک شده تحت جریان گاز آرگون با فلوی ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه در کوره تحت عملیات حرارتی در دماهای مختلف در زمان نگهداری ۱ ساعت قرار گرفت. جهت بررسی پایداری ذرات پیش‌سازنده در داخل سل از روش تعیین پتانسیل بار الکتریکی سطح ذرات داخل سل استفاده شد.

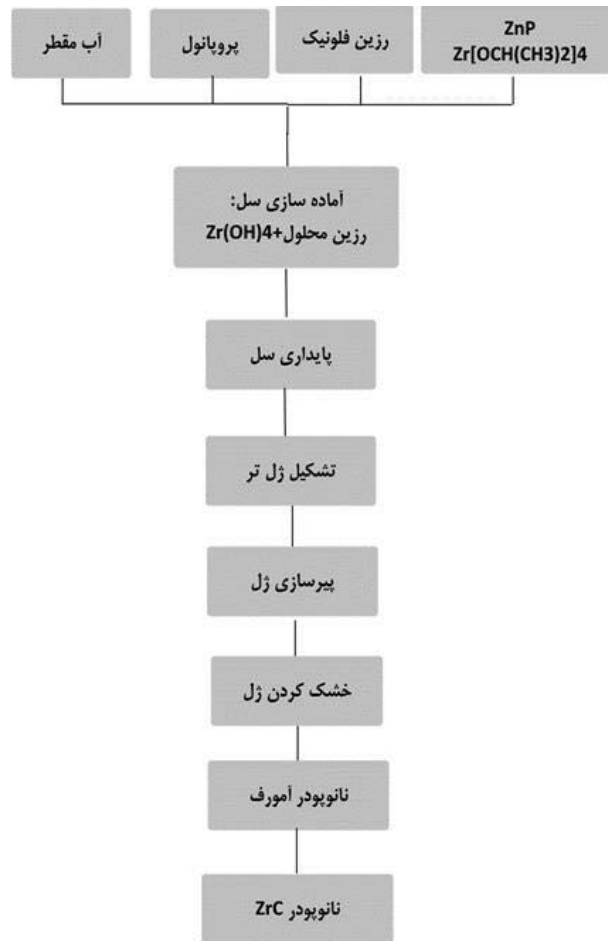
نانو پودرهای ZrC سنتز شده با استفاده از روش‌های مختلف، از جمله پراکندگی نور دینامیک (DLS، Malvern DTS)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR، SHIMADZU 8400S)، DTA/TG آنالیز حرارتی هم‌زمان احتراقی و توزین حرارتی (STA، 404 pc)،

<sup>1</sup> zirconium oxychloride

<sup>2</sup> tetraethoxysilane



میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، JEOL JSM-7600F)، و پراش سنجی اشعه ایکس (XRD، Philips X'pert) مشخصه‌یابی شدند. از رابطه شرر برای محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌ها استفاده شد (معادله‌ی (۱)).



شکل ۱: مراحل انجام کار

$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (1)$$

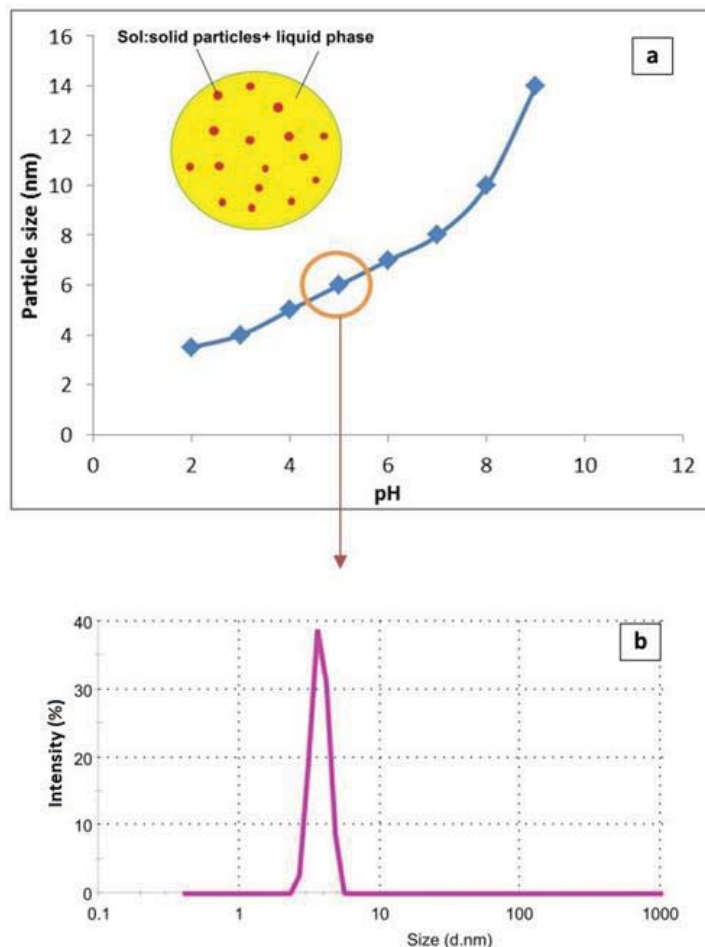
که  $t$  اندازه بلورک،  $B$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان،  $\lambda$  طول موج پرتو  $X$  تابشی که برابر است با  $1/\lambda^2 A$  و  $\theta_B$  زاویه‌ی براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است.

همچنین، به عنوان آنالیز تکمیلی، از تکنیک طیف‌سنجی رامان (RAMAN، Omega Thermo Nicolet Dispersive) استفاده شده است.

### ۳- نتایج و بحث

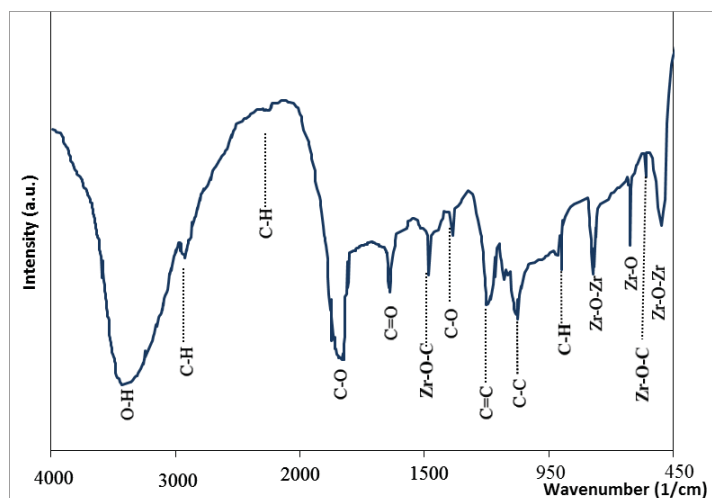
شکل ۲ (الف) اثر تغییرات pH بر اندازه ذرات پیش‌سازنده داخل سل را نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود در محدوده pH اسیدی اندازه ذرات تشکیل شده کمتر از محدوده pHهای بازی است به طوری که در pHهای کمتر از ۵ اندازه ذرات بسیار ریز بوده و تغییرات آن از شروع فرایند سنتز تا قبل از نقطه تشکیل ژل ناچیز است. دلیل این امر را می‌توان به غلظت پایین  $OH^-$  در این محدوده از pH نسبت داد که در نهایت توقف رشد ذرات در اندازه زیر ۱۰ نانومتر منتج می‌شود. با افزایش pH اندازه ذرات پیش‌سازنده افزایش می‌یابد زیرا در pHهای بازی غلظت یون‌های  $OH^-$  افزایش می‌یابد و سرعت هیدرولیز مطابق واکنش (۲) افزایش می‌یابد و غلظت ذرات هیدروکسید  $Zr(OH)_2$  افزایش می‌یابد.





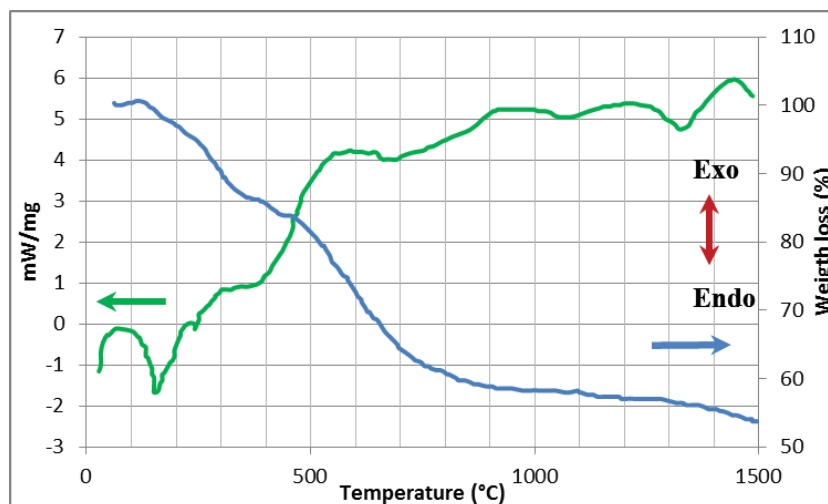
شکل ۲: الف) اثر pH بر اندازه ذرات ب) توزیع متوسط اندازه ذره داخل سل در pH= ۵

شکل ۲ (ب) اثر تغییرات pH بر اندازه ذرات پیش‌سازنده داخل سل را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ (ب) ملاحظه می‌گردد اولاً ذرات پیش‌سازنده در داخل سل به صورت کاملاً یکنواخت و هموزن پراکنده شده‌اند و همچنین این نمودار گزارش می‌کند که اندازه ذرات موجود در داخل سل زیر ۱۰ نانومتر است. جهت بررسی و شناسایی پیوندهای موجود در سطح پودر سنتز شده، از طیف FTIR استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR از نمونه سنتز شده در شرایط pH= ۵ را نشان می‌دهد.



شکل ۳: طیف‌سنجی FTIR از ژل خشک شده

همانگونه که مشاهده می‌شود پیک‌هایی Zr-O و Zr-O-Zr به ترتیب در عددهای موج  $505$  و  $560$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. یک نوار پهن در عدد موج  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  وجود دارد که مربوط به گروه‌های عاملی پیوندهای OH است. در محدوده  $3450-560$   $\text{cm}^{-1}$  پیوندهای حاوی کربن که در مواد کربنی وجود دارد گزارش شده است. نکته بسیار مهم که در این نمودار وجود دارد، تشکیل پیوند Zr-O-C در محدوده عددهای موج  $524$  و  $1470$  است که بیانگر اختلاط مناسب پیش‌سازنده‌ها در ابعاد مولکولی است. شکل ۴ نتایج آنالیز حرارتی DTA/TG از محصول ژل سنتز شده را نشان می‌دهد.



شکل ۴: تجزیه و تحلیل DTA/TG ژل پودر خام

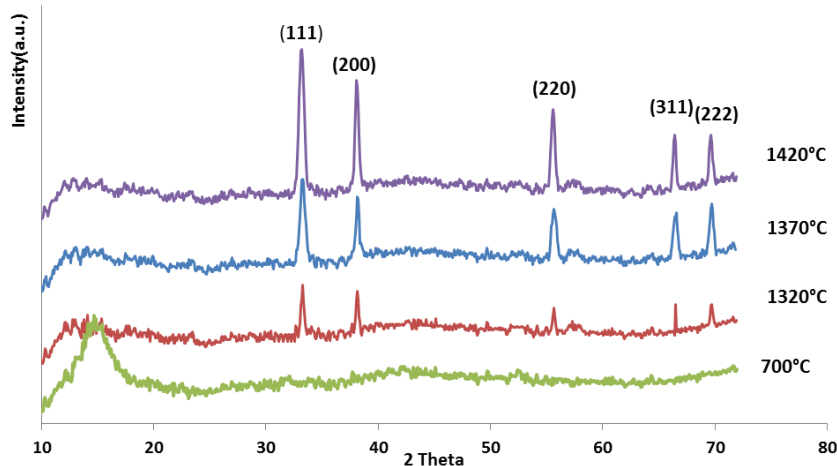
همانگونه که مشاهده می‌گردد، مطابق با شکل فوق، اولین مرحله کاهش وزن در محدوده دمایی  $150^{\circ}\text{C}$ – $100^{\circ}\text{C}$  قرار دارد که این کاهش وزن به همراه یک واکنش گرماگیر است و به خروج آب‌های فیزیکی نسبت داده می‌شود. مرحله دوم کاهش وزن که این مرحله نیز با یک واکنش گرماگیر همراه است، در محدوده دمایی  $250^{\circ}\text{C}$ – $200^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد که این مرحله نیز به از دست دادن آب‌های ساختاری ژل پودری مربوط است. لازم به ذکر است تفکیک این دو مرحله گرماگیر به خوبی از شیب منحنی TG قابل تشخیص است. مرحله سوم کاهش وزن در محدوده دمایی  $700^{\circ}\text{C}$ – $250^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد که این مرحله دارای شیب تندتری نسبت به مرحله دوم است در این مرحله واکنش گرماگیری وجود دارد که مربوط به خروج مواد آلی و فرار رزین فنولی است. در مرحله آخر که از محدوده  $700$  الی  $1320^{\circ}\text{C}$  ادامه دارد افت وزنی حدود  $5\%$  وجود دارد که مربوط به واکنش‌های احیایی و خروج بخشی از محصولات واکنش به صورت گاز است. در محدوده دمایی  $1320^{\circ}\text{C}$  یک استحاله‌ی گرماگیر مشاهده می‌شود که بیانگر واکنش احیای کربوترمال بین زیرکینیا و کربن موجود در پودر مزبور است و نشان می‌دهد که جوانه‌های اولیه کاربید زیرکونیم ایجاد شده است و در دماهای کمتر از  $1320^{\circ}\text{C}$  هنوز فازهای کریستالی تشکیل نشده است. شکل ۵ الگوی XRD پودر عملیات حرارتی شده را در دماهای  $1200$ ،  $1320$ ،  $1370$  و  $1420^{\circ}\text{C}$  و زمان نگهداری ۱ ساعت نشان می‌دهد.

شکل ۵ الف) نشان می‌دهد که در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  ذرات کاربید زیرکونیم تشکیل نشده است و هنوز ترکیبات اولیه حاوی کربن و زیرکونیا هیچ واکنش شیمیایی انجام ندادند. در شکل ۵ ب) جوانه‌های اولیه کاربید زیرکونیم در دمای  $1320^{\circ}\text{C}$  شروع به تشکیل کرده‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مواد اولیه در ترکیب پودر وجود دارند؛ که با افزایش دما تا  $1420^{\circ}\text{C}$ ، این مواد از طریق واکنش‌های کربوترمال به کاربید زیرکونیم (بر اساس کد مرجع JCPDS-27-0997) تبدیل می‌شود. با استفاده از معادله شرر<sup>۱</sup> اندازه‌ی بلورک‌های پودر محاسبه شد. ملاحظه می‌شود که در دمای  $1420^{\circ}\text{C}$  اندازه کریستالیت‌های به دست آمده در حدود  $5$  nm است. داده‌های تکمیلی درباره سنتز ذرات ZrC می‌تواند از طریق طیف رامان توضیح داده شود. شکل ۶ طیف رامان از پودر ZrC در شرایط سنتز دمای  $1420^{\circ}\text{C}$  و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد.

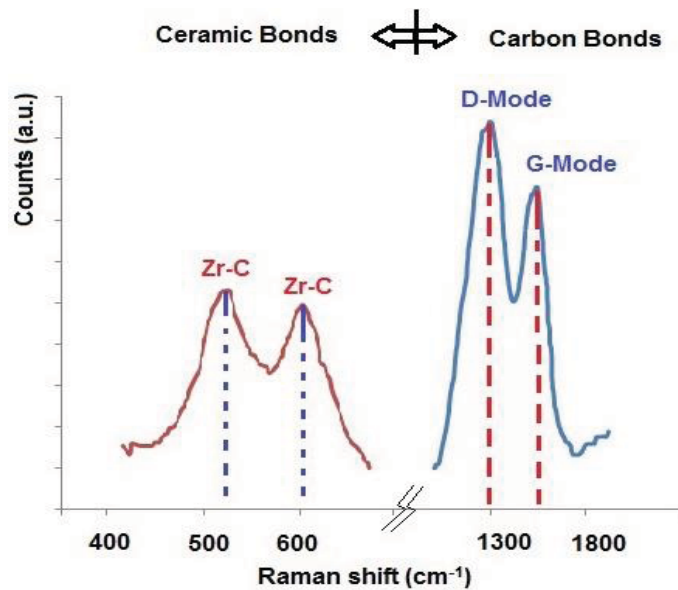
همان‌طور که ملاحظه می‌گردد دو باند نسبتاً قوی در محدوده‌های  $600$  و  $530$   $\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شوند که مربوط به باندهای Zr-C

<sup>1</sup> Scherer

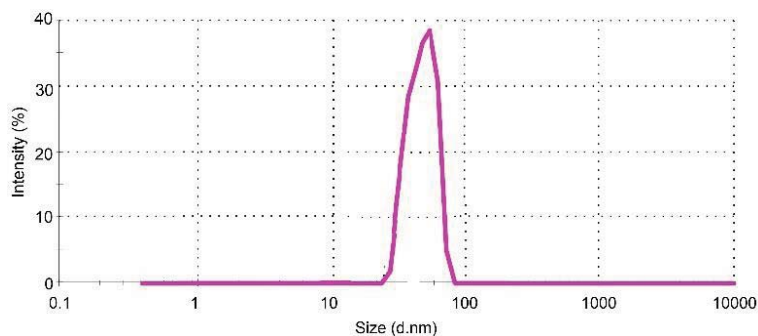
ذرات ZrC می‌باشند. همچنین دو باند در محدوده‌های  $1300$  و  $1600$   $\text{cm}^{-1}$  وجود دارند که مربوط به شکل‌های نامنظم و منظم فاز کربنی موجود در پیش‌سازنده است که به ترتیب باندهای D و G نامیده می‌شود [۲۶]. شکل ۷ نمودار توزیع اندازه ذرات را در دمای  $1420^\circ\text{C}$  و زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۵: الگوهای پراش اشعه ایکس برای پودر عملیات حرارتی شده در دمای  $700$ ،  $1320$ ،  $1370$ ،  $1420$  درجه سانتی‌گراد (نرخ گرمایش  $10$  درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و زمان نگهداری ۱ ساعت)



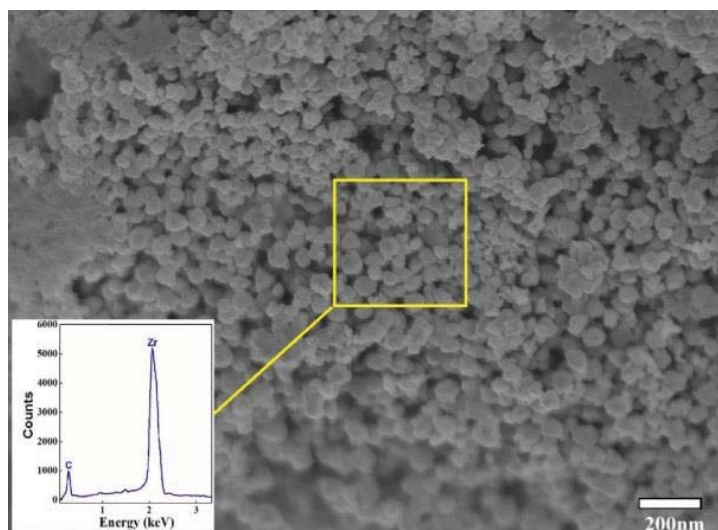
شکل ۶: طیف رامان نانوپودر ZrC سنتز شده در  $1420$  درجه سانتی‌گراد



شکل ۷: توزیع اندازه ذرات نانوپودر ZrC سنتز شده در  $1420$  درجه سانتی‌گراد

همان‌طور که ملاحظه می‌گردد دامنه توزیع ذرات در محدوده باریکی است و پراکندگی در اندازه ذرات وجود ندارد و ذرات در اندازه‌های یکنواخت و تک سایز سنتز شده‌اند. شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه حرارت داده شده در دمای  $1420^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهند.

همان‌طور که مشاهده می‌شود؛ اولاً ذرات سنتز شده دارای مورفولوژی یکنواخت با توزیع اندازه ذرات باریک است، ثانیاً محدوده اندازه ذرات کاربید زیرکونیوم سنتز شده زیر  $50$  نانومتر است. می‌توان مشاهده کرد که ذرات ZrC سنتز شده دارای توزیع تک اندازه با سطح مقطع مشابه و مورفولوژی کروی است. علاوه بر این، به نظر می‌رسد که ذرات ZrC دارای اندازه متوسط  $10$  تا  $50$  نانومتر است.



شکل ۸: میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوپودر ZrC در دمای  $1420^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد

#### ۴- نتیجه‌گیری

هدف از انجام این تحقیق بررسی پارامترهای فرآیند و شرایط عملیات حرارتی بر تشکیل فازها و خواص ریزساختاری پودر ZrC بوده است. که در راستای رسیدن به این اهداف در ابتدا اثر پارامترهای مؤثر بر خواص سل بررسی شد و در ادامه به بررسی اثر پارامترهای دمای سنتز و زمان نگهداری بر خواص پودر نظیر اندازه ذرات، مورفولوژی و توزیع آن‌ها پرداخته شد. پارامتر pH مهم‌ترین فاکتور در تعیین اندازه ذرات  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  در داخل سل است؛ به طوری که در محدوده pHهای کمتر از ۵ اندازه ذرات بسیار ریز بوده و تغییرات آن از شروع فرآیند سنتز تا قبل از نقطه تشکیل ژل ناچیز است و در pHهای بالاتر از ۵، اندازه ذرات پیش‌سازنده رشد چشمگیری داشته و کنترل اندازه ذرات دشوار است. بنابراین pH برابر ۵ به عنوان مقدار بهینه جهت سنتز ذرات کاربید زیرکونیوم انتخاب شد. بررسی‌های پیوندی از پودر خام وجود اختلاط مواد اولیه را در ابعاد مولکولی اثبات می‌کند به طوری که در طیف FTIR پودر سنتز شده، پیوند Zr-O-C در محدوده عددهای موج  $524\text{cm}^{-1}$  و  $1470$  شناسایی شد. نتایج DTA نشان داد که جوانه های ذرات پودر ZrC در محدوده‌ی دمایی  $1320^{\circ}\text{C}$  تشکیل و در دمای  $1420^{\circ}\text{C}$  رشد و تکمیل می‌گردند. نتایج پراش اشعه X، موید تشکیل فاز کاربید زیرکونیوم در دمای  $1420^{\circ}\text{C}$  و زمان نگهداری ۱ ساعت است؛ و بلورک‌های به دست آمده در عدد  $5\text{ nm}$  حاصل شد. تصویر ریزساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که اولاً مورفولوژی پودرهای کاربید زیرکونیوم سنتز شده در دمای  $1380^{\circ}\text{C}$  متحدالشکل بوده است و ثانیاً میانگین اندازه پودرهای سنتز شده بسیار ریز دانه و در ابعاد نانومتری (زیر  $50$  نانومتر) می‌باشند.

#### مراجع

- [1]. R. Sharma, D. Rao, and V. Vankar, "Growth of nanocrystalline  $\beta$ -silicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles by sol gel technique," *Materials Letters*, 62(2008), 3174-3177.
- [2]. H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications*: Noyes Publications, 1996.



- [3]. M Zakeri, T Zanganeh, A Najafi, " High-frequency induction heated sintering of ball milled Fe-WC nanocomposites", International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 20 (2013), 693-699.
- [4]. Shi L, Zhao H, Yan Y, Li Z, Tang C, " Synthesis and characterization of submicron silicon carbide powders with silicon and phenolic resin". Powder Technol 169(2006), 71-76.
- [5]. Abolhassan Najafi, F Golestani-Fard, HR Rezaie, Saviz Parsa Saeb, " Sol-Gel synthesis and characterization of SiC-B<sub>4</sub>C nano powder", Ceramics International, 2020, 47 (2020), 6376-6587.
- [6]. Yanase, R. Ogawara, and H. Kobayashi, "Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor," Materials Letters, vol. 63, pp. 91-93, 2009.
- [7]. Kaijiao Li, Lingjun Guo, Yun Wang, Jinguo Huang, " Synthesis and thermal performance of polymer precursor for ZrC ceramic", Ceramics International, 47 (2021) 28806-28810.
- [8]. XueYu Tao, ShiXiang Zhou, Jie Ma, ZhiMei Xiang, RuiLin Hou, JingJing Wang, XiYao Li, " A facile method to prepare ZrC nanofibers by electrospinning and pyrolysis of polymeric precursors", Ceramics International, 43 (2017) 3910-3914.
- [9]. Chunlei Yan, Rongjun Liu, Ying bin Cao, Changrui Zhang, Deke Zhang, " Synthesis of zirconium carbide powders using chitosan as carbon source", Ceramics International, 39(2013)3409-3412.
- [10]. Jingjing Xie, ZhengyiFu, YuchengWang, SooWohnLee, KoichiNiihara, "Synthesis nanosized zirconium carbide powders by a combinational method of sol-gel and pulse current heating", Journal of the European Ceramic Society, 34(2014)13.e1-13.e7.
- [11]. Lun Feng, Seahoon Lee, Heesoo Lee, "Nano-sized zirconium carbide powder: Synthesis and densification using a spark plasma sintering apparatus", Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 64 (2017) 98-105.
- [12]. M Khoeini, A Najafi, H Rastegar, M Amani, "Improvement of hollow mesoporous silica nanoparticles synthesis by hard-templating method via CTAB surfactant". Ceramics International, 45(2019), 12700-12707.
- [13]. K.-i. Kurumad, H. Nakabayashi, T. Murataki, T. Masataka, Structure and formation process of silica microparticles and monolithic gels prepared by the sol-gel method, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 139 (1998) 163-170.
- [14]. Seog, C.H. Kim, Preparation of monodispersed spherical silicon carbide by the sol-gel method, Journal of Materials Science 28 (1993) 3277-3282.
- [15]. Abolhassan Najafi, Koroush Nematipour, "Synthesis and Magnetic Properties Evaluation of Monosized FeCo Alloy Nanoparticles Through Microemulsion Method, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 30(2017), 2647-2653
- [16]. G.D. Soraro, F. Babonneau, S. Maurina, J. Vicens, Sol-gel synthesis of SiBOC glasses, Journal of Non-Crystalline Solids 224 (1998) 173-183.
- [17]. A Najafi, S Ghasemi, "A study of APC surfactant role on the surface characteristics, size and morphology improvements of synthesized mesoporous silica nanopowder through a sol-gel process". Journal of Alloys and Compounds, 720(2017)423-431.
- [18]. V. Raman, O. Bahl, and U. Dhawan, "Synthesis of silicon carbide through the sol-gel process from different precursors," Journal of materials science, vol. 30, pp. 2686-2693, 1995.
- [19]. Abolhassan Najafi, F Golestani-Fard, HR Rezaie, "Sol-gel synthesis and characterization of B<sub>4</sub>C nanopowder", Ceramics International, 44(2018), 21386-21394.
- [20]. Mickael Doll'e, Dominique Gosset, Christine Bogicevic, Fabienne Karolak, D. Simeone, G. Baldinozzi, "Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route", Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007) 2061-2067.
- [21]. S.M. El-Sheikh, Z.I. Zaki, Y.M.Z. Ahmed, "In situ synthesis of ZrC/SiC nanocomposite via carbothermic reduction of binary xerogel", Journal of Alloys and Compounds, 613(2014), 379-386.
- [22]. Mengshi Liang, Fei Li, Xifei Ma, Zhuang Kanga, XiaoHuang, Xin-22. GangWang, Guo-Jun Zhang, "Syntheses of ZrC-SiC nanopowder via sol-gel method", Ceramics International, 42 (2016) 1345-1351.
- [23]. Najafi, A., et al. "Effect of APC addition on stability of nanosize precursors in sol-gel processing of SiC nanopowder." Journal of alloys and compounds 505.2 (2010): 692-697.
- [24]. Najafi, A., et al. "Effect of APC addition on precursors properties during synthesis of B<sub>4</sub>C nano powder by a sol-gel process." Journal of Alloys and Compounds 509.37 (2011): 9164-9170.
- [25]. Wu, Haitang, Tingting Zhang, and Yi Li. "Fabrication of biomorphic ZrC/C ceramics by sol-gel and carbothermal reduction processing." Ceramics International 41.10 (2015): 13034-13041.
- [26]. Rahmani-Azad, Milad, Abolhassan Najafi, Nima Rahmani-Azad, and Gholamreza Khalaj. "Improvement of ZrB<sub>2</sub> nanopowder synthesis by sol-gel method via zirconium alkoxide/boric acid precursors." Journal of Sol-Gel Science and Technology (2022): 1-10.





# Synthesis and Characterization of ZrC Nanoparticles Produced by Sol-Gel Method

Abolhassan Najafi

Department of Materials Engineering, Saveh branch, Islamic Azad University, Saveh, Iran

\* ab\_najafi@iust.ac.ir

**Abstract:** In this research, zirconium carbide nanoparticles were synthesized by sol-gel method using pH and temperature parameters and controlling it during the process. Zirconium propoxide and phenolic resin were used as Zr and carbon raw materials, respectively. The effect of pH and temperature parameters in the synthesis process of these nano powders was investigated. The results in the case of tuberculosis showed that by controlling the pH in the range of 5, Zr-containing precursor particles can be synthesized in sizes below 10 nm. In FTIR data, Zr-O and Zr-C bonds were detected in the range of 560 and 1505  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The XRD results showed that no zirconium carbide particles were formed at the temperature of 700°C and the initial compounds containing carbon and zirconia did not perform any chemical reaction yet. At the temperature of 1320°C, the initial buds of zirconium carbide have started to form. By increasing the temperature up to 1420°C, through carbothermal reactions, raw materials are converted into zirconium carbide. At a temperature of 1420°C, the size of the resulting crystallites is about 5 nm. In the characterization of the Raman spectrum, two relatively strong bands are seen in the ranges of 600 and 530  $\text{cm}^{-1}$ , which are related to the Zr-C bands of ZrC particles. During the hydrolysis of zirconium alkoxide in the presence of carbon phase and condensation at 60°C, a gel with Zr-O-C bonds was formed. These conditions made it possible to obtain the ZrC product at low temperatures, which was confirmed by DTA analysis. DTA/TG analysis showed that the initial buds of ZrC particles were formed in the temperature range of 1320°C, which is confirmed by the X-ray diffraction pattern. SEM microstructure images showed that zirconium carbide particles were formed in the range of dimensions below 100 nm and the particle size distribution was in a narrow and uniform range.

**Keywords:** Nano powder, Synthesis, Sol-gel, Zirconium carbide, Chemical process.