

سنتز نانو ذرات کاربید زیرکینیم به روش سل-ژل و تعیین مشخصه‌های پودر تولیدی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

ابوالحسن نجفی^{*}، غلامرضا خلج، سید حسین موسوی‌زاده

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

* najafi@iau-saveh.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، نانو ذرات کاربید زیرکونیم به روش سل-ژل در سیستم الکلی سنتز شد. سل در سیستم سه جزئی آلکوکسید - آب - الکل بر پایه‌ی فرآیند شیمیایی سل-ژل تحت شرایط اسیدی و در محدوده $pH=5$ تهیه گردید. زیرکینیم پروپوکساید، فورفوریل الکل به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. پس از فرایند هیدرولیز و تشکیل ژل، پودر اولیه تحت عملیات حرارتی قرار گرفت و ذرات نانومتری ZrC تشکیل شد. اثر پارامترهای pH و دما در فرایند سنتز این نانو پودرها مورد بررسی قرار گرفت. برای ارزیابی خواص محصول از آنالیزهای $FTIR$ DLS - XRD - SEM, DTA/TG استفاده گردید. نتایج در مورد سل نشان داد که با کنترل pH در محدوده ۵، ذرات پیش سازنده 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 500cm^{-1} شناسایی شدند. آنالیز DTA/TG نشان داد که جوانه‌های اولیه ذرات ZrC در محدوده دمایی 1320°C تشکیل شده است که الگوی پراش اشعه ایکس این موضوع را تایید می‌کند. تصاویر ریزساختاری SEM نشان داد که ذرات کاربید زیرکینیم در محدوده زیر ۱۰۰ نانومتر تشکیل شده است و توزیع اندازه ذرات در محدوده باریک و یکنواخت صورت گرفته است.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۹ مهر ۱۳۹۸

پذیرش: ۲۳ آذر ۱۳۹۸

کلید واژه:

سنتز، کاربید زیرکونیم، سل-ژل، نانو ذرات

۱- مقدمه

کاربیدهای سرامیکی به دلیل خواص بی نظیری مانند مقاومت حرارتی و شیمیایی بالا و خواص مکانیکی خوب، در دهه‌های اخیر، کاربردهای متنوعی در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند [۱]. 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 [۲]. کاربرد



زیرکونیم 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 می‌باشد. 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 [۳]. اخیراً تکنیک‌های مختلفی نظیر احیاء کربوترمال، سنتز خوداحتراقی دما بالا و رسوب شیمیایی فاز بخار برای تولید این مواد توسعه یافته‌اند [۵ و ۴]. امروزه تلاش‌های زیادی برای گسترش مواد جدید به ویژه مواد نانوساختار انجام شده است. این مواد، خواص نوری، الکتریکی و مکانیکی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. ذرات نانومتری، می‌توانند در محدوده وسیعی از کاربردها از فتونیک و الکترونیک گرفته تا حسگرهای بیولوژیکی و پزشکی به کار گرفته شوند [۶-۸]. 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 [۹-۱۰]. 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 [۱۱-۱۳]. پارامترهای مختلفی جهت سنتز نانو ذرات مواد به روش سل-ژل مطرح گردیده 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 گردیده است [۱۴ و ۱۵].

در پژوهشی که مایکل و همکارانش انجام دادند نانوذرات ZrC را با روش سل-ژل از طریق استفاده از مواد اولیه

زیرکینیم پروپوکساید، استیک اسید و ساکاروز به عنوان منبع کربن سنتز شد [۱۶]. شیخ و همکارانش، کامپوزیت کاربید زیرکینیا / کاربید سیلیس را از طریق استفاده از مواد اولیه زیرکینیم پروپوکساید و محلول TEOS در دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد از طریق واکنش کربوترمیک سنتز کردند [۱۷]. هایتنگ و همکاران، کامپوزیت ZrC/C را توسط روش سل-ژل تهیه نمودند. این محصول از طریق واکنش مواد اولیه ZrO₂ و کربن در دمای بالا تشکیل شد [۱۸]. لیانگ و همکارانش نانوکامپوزیت SiC-ZrC را از طریق فرآیند سل-ژل سنتز کردند. سل‌های اولیه به ترتیب برای تهیه زیرکونیا و سیلیس از منابع zirconium oxychloride و tetraethoxysilane 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 خلاء حرارت داده شدند. قطر متوسط ذرات ۱۸۰ نانومتر به دست آمد [۱۹].

با بررسی منابع مشخص گردید که سنتز نانوذرات کاربید زیرکینیم به روش سل-ژل با استفاده از پارامترهای pH و دما و کنترل آن در حین فرایند صورت نگرفته است بنابراین در این پژوهش برای اولین بار در حوزه سنتز نانو مواد به روش سل-ژل با شرایط فوق، نانوذرات کاربید زیرکینیم سنتز گردید. این فرایند با استفاده از مواد اولیه آلکوکسیدی و افزودنی‌های مناسب جهت کنترل pH صورت پذیرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد استفاده در این تحقیق شامل زیرکینیم پروپوکساید (Sigma-Aldrich Ag Germany) به عنوان منبع

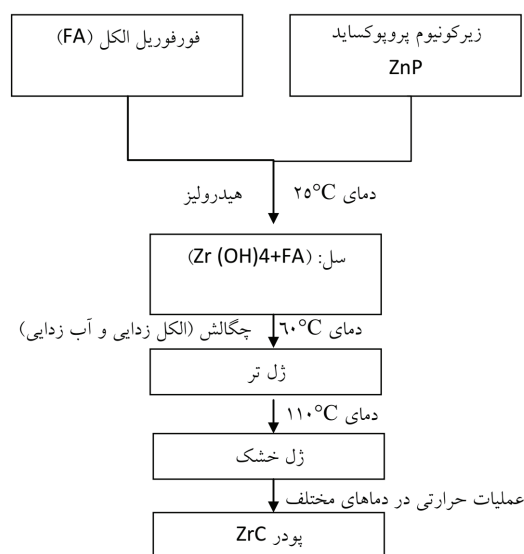


اینکه ژل تهیه شد به مدت ۲۴ ساعت ژل در دمای 110°C خشک شد و در آخر ژل خشک شده تحت جریان گاز آرگون با فلوی ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه در کوره تحت عملیات حرارتی در دماهای ۱۲۰۰، ۱۳۲۰ و 1380°C و زمان نگهداری ۱ ساعت قرار گرفت.

۲-۲- روش‌های شناسایی و آنالیز مواد

برای شناسایی فازهای موجود در ذرات پودری سنتز شده تحت شرایط مختلف، از دستگاه XRD شرکت PHILIPS مدل PW1800 استفاده شد. به منظور بررسی مورفولوژی تعیین شکل ذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی WEGA/TESCAN مدل XMU استفاده شد. برای شناسایی پیوندهای موجود بر روی سطح ذرات سنتز شده از طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) دستگاه مدل VECTOR 33 استفاده شد. جهت بررسی استحاله‌های فازی و تغییرات وزنی پودر سنتز شده از آنالیز همزمان گرما سنجی روبشی افتراقی (STA)، دستگاه 409 PCSTA ساخت شرکت NETSCH مورد استفاده قرار گرفت. سرعت گرمایش نمونه در این آزمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ است. برای بررسی اندازه ذرات و یا آگلومره‌های احتمالی در محلول از پراش نوری دینامیک (DLS) استفاده شد. این روش توزیع اندازه و میانگین اندازه ذرات را براساس شعاع هیدرودینامیک مشخص می‌کند. برای این کار از دستگاه (Malvern DTS, ver4.20) استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری بار سطحی و در نهایت پایداری ذرات و منومرهای تشکیل شده داخل محلول از آزمایش اندازه‌گیری پتانسیل سطحی (شارژ سطحی) استفاده شد. بدین منظور از دستگاه (Malvern DTS) استفاده گردید.

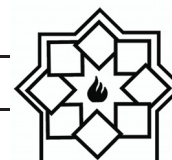
زیرکینیم، فورفوریل الکل (Merck Ag Germany) به عنوان منبع اصلی کربن، پروپانول (Merck Ag Germany) به عنوان حلال زیرکینیم پروپوکساید و آب مقطر به عنوان عامل هیدرولیز کننده می‌باشد. شکل ۱ مراحل انجام کار را نشان می‌دهد.



شکل ۱- روندنمای مراحل انجام کار

همان طور که ملاحظه می‌شود ابتدا ۶۰ ml زیرکینیم پروپوکساید همراه با ۶۰ ml آب مقطر و ۳۰ ml پروپانول تهیه گردید. سپس فورفوریل الکل به نسبت ۱ به ۱ به محلول فوق اضافه شد. محلول تحت سیستم برگشت پذیر^۱ بر روی یک همزن مغناطیسی کاملاً هموژن و یکنواخت گردید. در این مدت pH محلول در حین یکنواخت سازی سل با اضافه کردن مقادیر لازم کاتالیزور کاملاً کنترل شد. در ادامه با افزایش دما (60°C) ذرات به هم پیوسته و تشکیل ذرات ژل با پیوند ($=\text{Zr-O-Zr}=$) می‌دهند. بعد از

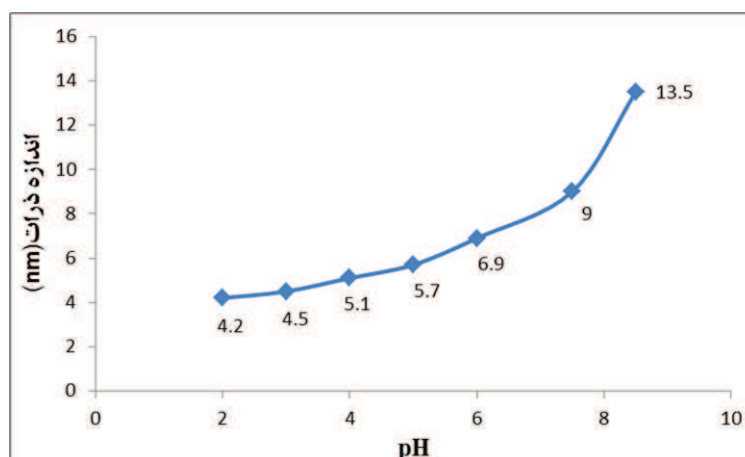
¹ reflux



۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی سل

شکل ۲ اثر تغییرات pH بر اندازه ذرات پیش سازنده داخل سل را نشان می‌دهد.

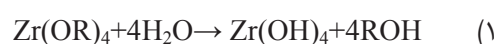


شکل ۲- اثر تغییرات pH بر اندازه ذرات پیش سازنده داخل سل

همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌گردد اولاً ذرات پیش سازنده 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 می‌باشد. جهت بررسی پایداری ذرات پیش سازنده در داخل سل از روش تعیین بارالکتریکی سطح ذرات داخل سل استفاده گردید. شکل (۴) اثر pH بر پایداری ذرات داخل سل را نشان می‌دهد.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود پتانسیل زتا با تغییر میزان pH تغییر می‌کند و مشاهده می‌شود که در محیط اسیدی با افزایش pH میزان بار الکتریکی در اطراف ذرات کمتر شده و پایداری آنها کمتر می‌شود (به دلیل کاهش ضخامت لایه مضاعف و عدم فعال‌سازی مکانیزم دفع الکترواستاتیک) در نتیجه پدیده آگلومراسیون در بین ذرات اتفاق می‌افتد و

همان‌طور که ملاحظه می‌شود در محدوده pH اسیدی اندازه ذرات تشکیل شده کمتر از محدوده pH های بازی می‌باشد به طوری که در pH های کمتر از ۵ اندازه ذرات بسیار ریز بوده و تغییرات آن از شروع فرایند سنتز تا قبل از نقطه تشکیل ژل ناچیز می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان به غلظت پایین OH^- در این محدوده از pH نسبت داد که در نهایت منجر به توقف رشد ذرات در اندازه زیر ۱۰ نانومتر می‌شود. با افزایش pH اندازه ذرات پیش سازنده افزایش می‌یابد زیرا در pH های بازی غلظت یون‌های OH^- افزایش می‌یابد و سرعت هیدرولیز مطابق واکنش (۱) افزایش می‌یابد و غلظت ذرات هیدروکسید $\text{Zr}(\text{OH})_2$ افزایش می‌یابد.





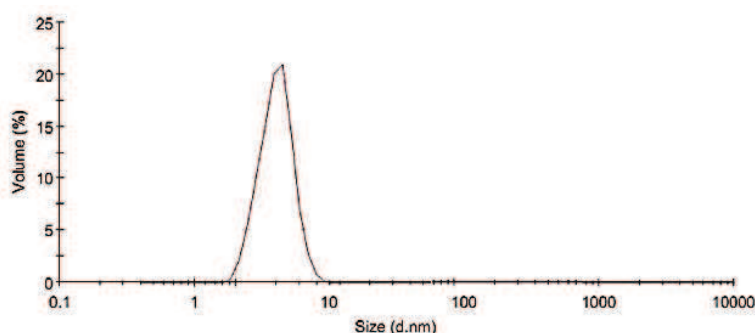
پیک‌هایی در عددهای موج 505 و 560 cm^{-1} دیده می‌شوند که این پیوندها را می‌توان به اتصال عنصر زیرکیم به عناصر کربن و اکسیژن نسبت داد و در عدد موج‌های بیشتر از 600 cm^{-1} پیوندهای حامل کربن که در پیش سازنده کربنی این فرایند وجود دارد گزارش گردیده است [۲۱].

شکل ۶ منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی (A) و تغییرات وزنی (B) را برای پودر تهیه شده در دماهای مختلف، نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌گردد، در محدوده دمایی 100°C یک پیک گرماگیر در منحنی آنالیز حرارتی افتراقی (A) مشاهده می‌شود. که این امر را می‌توان به خروج آب‌های آزاد و ساختاری موجود در پودر نسبت داد.

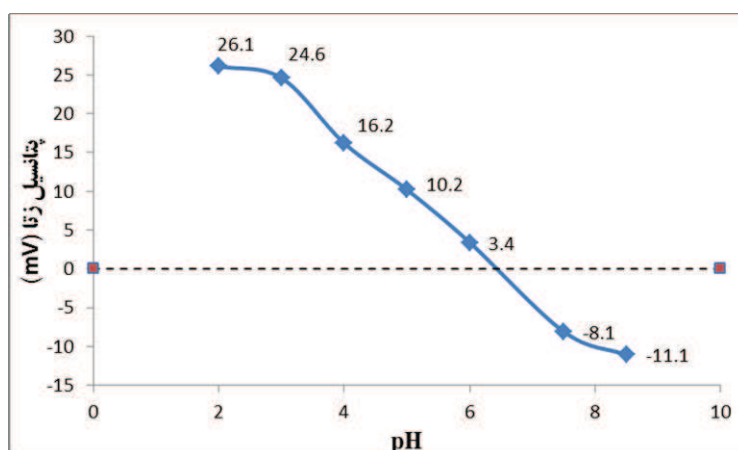
ذرات درشت می‌شوند و احتمال رسوب آنها بیشتر می‌شود [۲۰]؛ در شرایط بازی پتانسیل زتا از نظر قدر مطلق مقدارش بالا بوده و یک سیستم کلوئیدی پایدار تشکیل می‌دهد با این تفاوت مطابق به شکل ۲ اندازه ذرات افزایش چشمگیری داشته و برای سنتز نانو ذرات ZrC مناسب نیست، بنابراین جهت ادامه فرایند سنتز محدوده pH اسیدی را انتخاب شد.

۳-۲- مشخصه‌یابی پودر

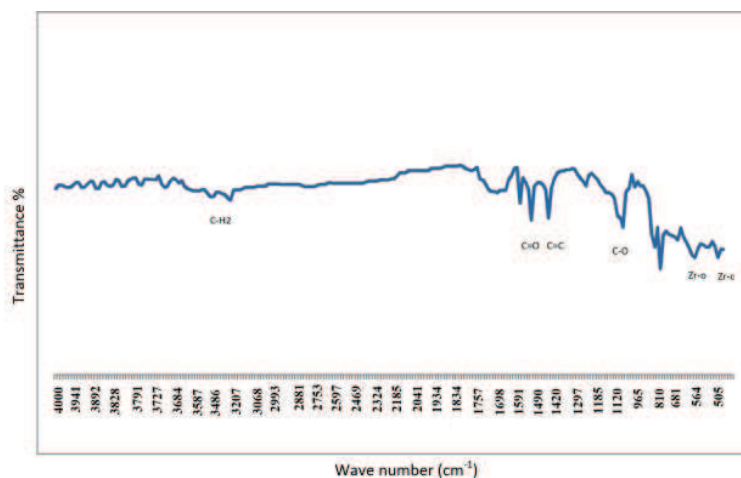
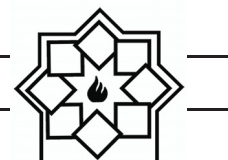
جهت بررسی و شناسایی پیوندهای موجود در سطح پودر سنتز شده، از طیف FTIR استفاده گردید. شکل ۵ طیف FTIR از نمونه سنتز شده در شرایط $\text{pH}=5$ در دمای 700°C را نشان می‌دهد همانگونه که مشاهده می‌شود



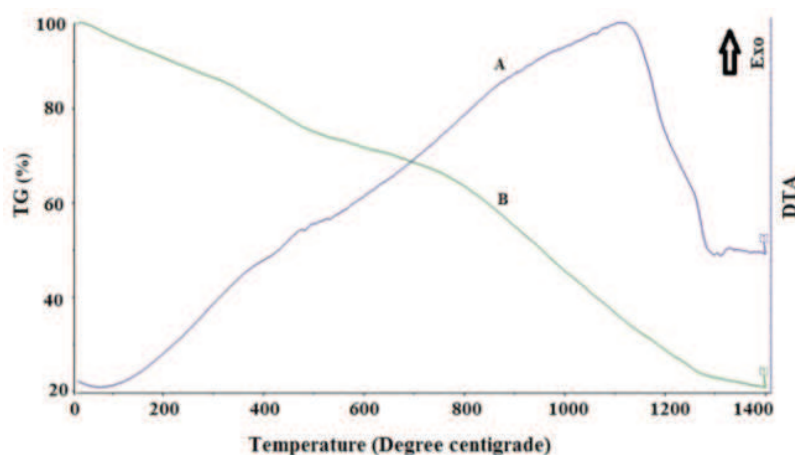
شکل ۳- منحنی توزیع اندازه ذرات پیش سازنده در داخل سل در $\text{pH}=5$



شکل ۴- اثر pH بر پایداری ذرات داخل سل



شکل ۵- طیف FTIR از نمونه پودری حاصل از فرایند عملیات حرارتی در دمای °C ۷۰۰ و pH=۵



شکل ۶- منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی و تغییرات وزنی نمونه در دماهای مختلف مربوط به ژل نهایی در شرایط pH=۵

در تمامی محدوده‌ی دمایی از دمای محیط تا °C ۱۴۰۰ کاهش وزن تقریباً یکسانی وجود دارد.

شکل ۷ الگوی XRD پودر عملیات حرارتی شده را در دماهای ۱۲۰۰، ۱۳۲۰ و °C ۱۳۸۰ و زمان نگهداری ۱ ساعت نشان می‌دهد. شکل ۷(الف) نشان می‌دهد که در دمای ۱۲۰۰ ذرات کاربید زیرکسیم تشکیل نگردیده است و هنوز ترکیبات اولیه حاوی کربن و زیرکونیا هیچ واکنش شیمیایی انجام نداده‌اند. اما با افزایش دما تا °C ۱۳۲۰ در شکل ۷(ب) جوانه‌های اولیه کاربید زیرکسیم شروع به تشکیل کرده‌اند که

در ادامه تا دمای °C ۱۱۰۰ مواد فرار موجود در پودر حاصل که شامل آب‌های پیوندی و مواد آلی هستند زدوده و تجزیه می‌شوند. در محدوده دمایی °C ۱۱۳۱ یک استحاله‌ی گرماگیر مشاهده می‌شود که بیانگر واکنش احیای کربوترمال بین زیرکونیا و کربن موجود در پودر مزبور می‌باشد و نشان می‌دهد فاز کاربید زیرکونیم ایجاد گردیده است [۲۲] (واکنش ۲).



چنانچه از روی منحنی تغییرات وزنی (B) مشاهده می‌شود،



با استفاده از معادله شرر (Scherer) و نرم افزار اکسپرت (Expert)، اندازه‌ی بلورک‌های پودر محاسبه گردید. از رابطه شرر برای محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌ها استفاده گردید (معادله‌ی (۳))

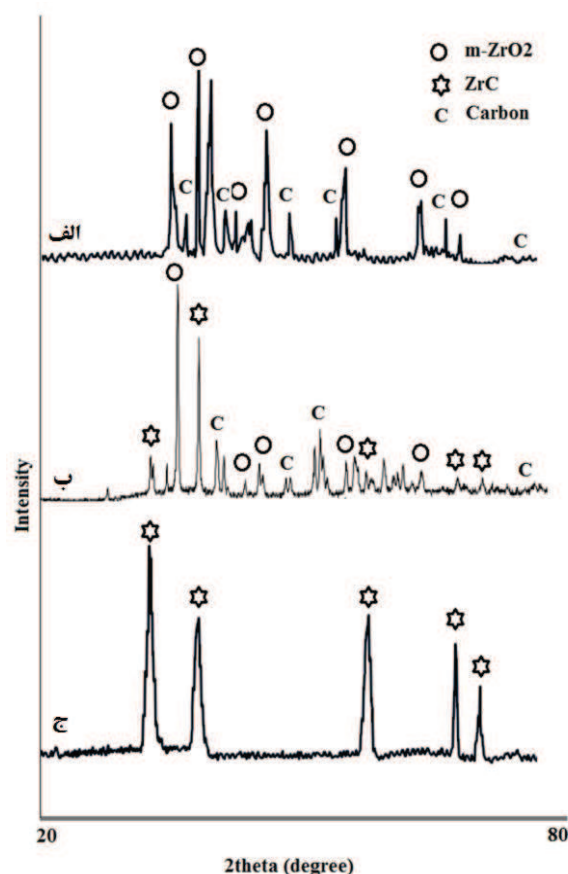
$$t = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (3)$$

که t اندازه بلورک، B عرض پیک در نصف شدت بیشینه بر حسب رادیان، λ طول موج پرتو X تابشی که برابر است با $1/54$ آنگستروم ($\text{\AA}$) و θ_B زاویه‌ی براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. ملاحظه می‌شود که در دمای 1320°C اندازه کریستالیت‌های به دست آمده در حدود 12 nm گزارش شده است.

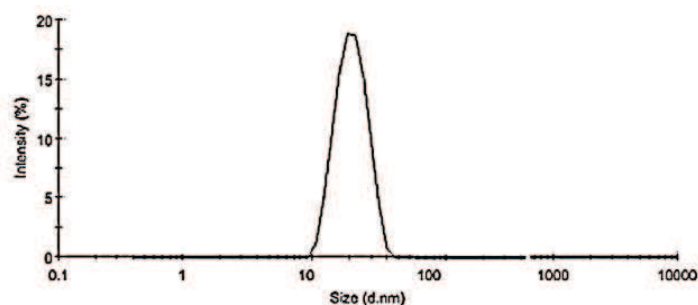
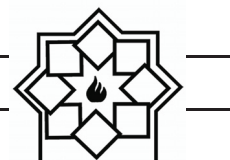
اندازه‌ی ذرات پودر با استفاده از روش پراکنش دینامیک نور (DLS) محاسبه گردید (شکل ۸). چنانچه مشخص است، میانگین اندازه ذرات پودر زیر 50 nm می‌باشد و توزیع ذرات در محدوده باریک و کاملاً یکنواخت می‌باشد.

شکل‌های (۹) الف و ب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه حرارت داده شده در دمای 1380°C و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت را نشان می‌دهند. همان طور که مشاهده می‌شود؛ اولاً ذرات سنتز شده دارای مورفولوژی یکنواخت با توزیع اندازه ذرات باریک می‌باشد، ثانیاً محدوده اندازه ذرات کاربید زیرکسیم سنتز شده زیر 50 nm می‌باشد.

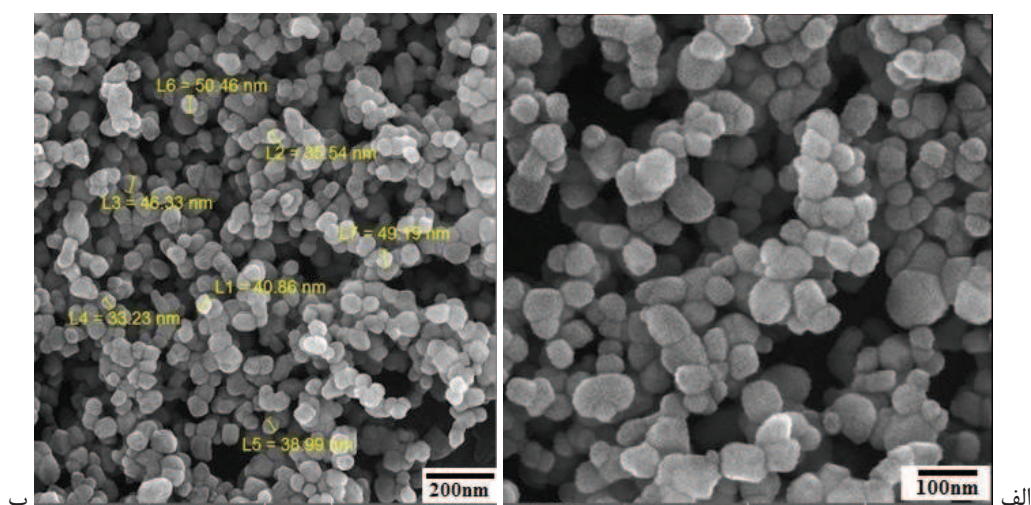
به طور هم زمان مواد اولیه هم در ترکیب پودر وجود دارند؛ در ادامه با افزایش دما تا 1380°C ، مواد اولیه باقی مانده از طریق واکنش‌های کربوترمال به کاربید زیرکسیم تبدیل می‌شود که این موضوع در الگوی XRD (شکل ۷ج)) مشاهده می‌گردد (براساس کد مرجع: JCPDS-27-0997).



شکل ۷- الگوی XRD نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای (الف) 1200°C ، (ب) 1320°C و (ج) 1380°C



شکل ۸- توزیع اندازه پودر به روش پراکنش دینامیک نور را برای پودر سنتز شده در دمای 1380°C



شکل ۹- (الف و ب)- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی ذرات نانومتری کاربید زیرکسیم سنتز شده در دمای 1380°C و مدت زمان نگهداری ۱ ساعت

۴- نتیجه‌گیری

را در ابعاد مولکولی اثبات می‌کند به طوری که در طیف FTIR پودر سنتز شده، پیوندهای Zr-C و Zr-O به ترتیب در عددهای موج 505 cm^{-1} و 560 cm^{-1} تشکیل می‌شوند.

- نتایج XRD نشان داد که جوانه‌های ذرات پودر ZrC محدوده‌ی دمایی 1320°C تشکیل و در دمای 1380°C رشد و تکمیل می‌گردند.

- نتایج پراش اشعه X، موید تشکیل فاز کاربیدزیرکسیم در دمای 1380°C و زمان نگهداری ۱ ساعت می‌باشد؛ و بلورک‌های به دست آمده در عدد 12 nm حاصل شد.

- پارامتر pH مهمترین فاکتور در تعیین اندازه ذرات $\text{Zr}(\text{OH})_4$ در داخل سل می باشد؛ به طوریکه در محدوده pH های کمتر از ۵ اندازه ذرات بسیار ریز بوده و تغییرات آن از شروع فرایند سنتز تا قبل از نقطه تشکیل ژل ناچیز می‌باشد و در pH های بالاتر از ۵، اندازه ذرات پیش سازنده رشد چشمگیری داشته و کنترل اندازه ذرات دشوار است. بنابراین pH برابر ۵ به عنوان مقدار بهینه جهت سنتز ذرات کاربیدزیرکسیم انتخاب شد.
- بررسی‌های پیوندی از پودر خام وجود اختلاط مواد اولیه



- [9] K. J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley-Interscience, New York, NY, USA, 2001.
- [10] K. D. Kim, T. J. Lee, H. T. Kim, "Optimal Conditions For Synthesis of TiO_2 Nanoparticles in Semi-batch Reactor", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects Vol. 224, pp 1-9, 2003.
- [11] C. Brinker, G. Scherer, "Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press, ISBN 0121349705, 1990.
- [12] J. D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications", CRC press, 2000.
- [13] Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, "Sol-gel synthesis and characterization of B_4C nanopowder", Ceramics International, Vol. 44, pp.21386- 21394, 2018.
- [14] A. Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, N. Ehsani, "Effect of APC addition on stability of nanosize precursors in sol-gel processing of SiC nanopowder", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 505, pp. 692- 697, 2010.
- [15] Najafi, F. Golestani-Fard, H. R. Rezaie, N. Ehsani, "Effect of APC addition on precursors properties during synthesis of B_4C nano powder by a sol-gel process", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509, pp. 9164- 9170, 2011.
- [16] M. Doll'e, D. Gosset, "Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 27, pp. 2061-2067, 2007.
- [17] 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, Vol. 613, pp. 379-386, 2014.
- [18] H. Wu, T. Zhang, Y. Li, "Fabrication of biomorphic ZrC/C ceramics by sol-gel and carbothermal reduction processing", Journal of Ceramics International, Vol. 41, pp.13034-13041, 2015.

- تصویر ریز ساختاری از پودر سنتز شده نشان داد که اولاً مورفولوژی پودرهای کاربیدزیرکنیم سنتز شده در دمای 1380°C یکنواخت می باشد و ثانیاً میانگین اندازه پودرهای سنتز شده بسیار ریز دانه و در ابعاد نانومتری (زیر 50 نانومتر) می باشند.

مراجع

- [1] A. W. Weimer, "Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing", Chapman & Hall, 1997.
- [2] R. Freer, "The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides", Kluwer Academic Publisher, 1990.
- [3] R. Taylor, S. Coulombe, T. Otanicar, P. Phelan, A. Gunawan, W. Lv, G. Rosengarten, R. Prasher, and H. Tyagi, "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids", Journal of Applied Physics Vol. 113, pp. 011301, 2013.
- [4] H. Cui, Y. Feng, W. Ren, T. Zeng, H. Lv, Y. Pan, "Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles", Recent Patents on Nanotechnology, Vol. 3, pp. 32-41, 2009.
- [5] B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles", Chemical Reviews, Vol. 104, pp. 3893-3946, 2004.
- [6] L. Qi, "Synthesis of Inorganic Nanostructures in Reverse Micelles", Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Taylor & Francis, pp. 6183-6207, 2006.
- [7] J.H. Bang, K.S. Suslick, "Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials", Advanced Materials, Vol. 22, pp. 1039-1059, 2010.
- [8] K. E. Drexler, "Engines of Creation: The Coming era of Nanotechnology", Doubleday/Anchor Press, New York, NY, USA, 1986.



- [19] M. Liang, F. Li, X. Ma, "Syntheses of ZrC-SiC nanopowder via sol-gel method", *Ceramics International*, Vol. 42, pp 1345-1351, 2016.
- [20] S. Seog, C. H. Kim, "Preparation of monodispersed spherical silicon carbide by the sol-gel method", *Journal of Materials Science*, 28, pp 3277-3282, 1993.
- [21] J-X Wang, D-W Ni, S-M Dong, G Yang, Y-F Gao, Y-M Kan, X-W Chen, Yan-Peng Cao and X-Y Zhang, "Synthesis of nanocrystallized zirconium carbide based on an aqueous solution-derived precursor", *Royal Society of Chemistry*, Vol. 7, pp 22722-22727, 2017.
- [22] Da, F. Long, J. Wang, W Xing, Y Wang, F. Zhang, W. Wang, Z. Fu, "Preparation of nano-sized zirconium carbide powders through a novel active dilution self-propagating high temperature synthesis method", *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, Vol. 30, pp 729-734, 2015.