

## اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری نانوذرات $ZrO_2$ تهیه شده به روش سل ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین

محبوبه سادات نوری<sup>۱</sup>، احمد کمپانی<sup>۱\*</sup>، غلامحسین خرمی<sup>۲</sup>، علی خرسند زاک<sup>۳</sup>

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

۳- آزمایشگاه نانوتکنولوژی، مجتمع آموزش عالی اسفراین، اسفراین، ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۲/۲۷، نسخه نهایی: ۹۵/۴/۱۵)

**چکیده:** در این پژوهش، نانوذرات  $ZrO_2$  (زیرکونیا) به روش سل ژل اصلاح شده در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجهی سانتیگراد سنتز شدند. اکسی نیترات زیرکونیوم به عنوان تامین کننده زیرکونیوم، ژلاتین به منظور عامل پلیمریزاسیون و پایدار کننده و نیز آب مقطر به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار بلوری پودرها به روش پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت و اندازهی میانگین بلورکها با استفاده از فرمول شرر و روش ویلیامسون- هال (W-H) برآورد شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراکسیلی (TEM) از نانوذرات  $ZrO_2$  تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰ درجهی سانتیگراد، اندازهی میانگین ذرات را به ترتیب در حدود ۱۰ و ۳۲ نانومتر نشان داد. تحلیل بیناب تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) در گسترهی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتیمتر، نتایج طیف پراش پرتو ایکس را تایید کرده و نشان می‌دهد که نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C به ترتیب دارای ساختار چارگوشی و تک میلی هستند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذرات  $ZrO_2$ ؛ ژلاتین؛ سل ژل؛ ویلیامسون- هال.

### مقدمه

در سال‌های اخیر بین سرامیک‌های پرکاربرد، اکسید زیرکونیوم یا زیرکونیا به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله پایداری گرمایی بالا، رسانندگی گرمایی پایین به همراه ضریب انبساط گرمایی بالا، دیرگدازی (با نقطه ذوب ۲۹۸۳ درجهی کلوین)، خواص مکانیکی خوب، گاف نواری انرژی بزرگ (حدود ۵ eV)، ثابت دی الکتریک بالا و مقاومت شیمیایی بسیار خوب توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است [۱-۴]. زیرکونیا یک بس بلور است که در سه فاز تک‌میلی، چارگوشی متبلور می‌شود که به شرایط سنتز، ناخالصی و دمای تکلیس بستگی دارد [۵]. در دمای اتاق و فشار جو، بیشترین فاز پایدار زیرکونیا ساختار بلوری تک‌میلی است که در دمای K ۱۴۷۸ به صورت ترمودینامیکی به ساختار پایدار چارگوش تغییر فاز می‌دهد. این

تغییر فاز برگشت‌پذیر با تراکم ۳ تا ۵ درصد شبکه همراه است [۱، ۶]. در K ۲۶۵۰ ساختار چارگوش به ساختار مکعبی فلوریت کلسیم تغییر می‌کند. نانوذرات زیرکونیا به دلیل خواص بسیار خوب مکانیکی، شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی و اپتیکی، که در حالت حجیم و توده‌ای آن مشاهده نمی‌شود، به طور گسترده در کاتالیزورها و صنعت الکترونیک، رنگدانه‌ها، حسگرهای شیمیایی، پیل‌های سوختی اکسیدی، سرامیک‌های دیرگداز و مواد نرم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷-۱۰].

روش‌های متداول سنتز نانوذرات زیرکونیا عبارتند از گرماب [۹، سل ژل [۱۱]، واکنش حالت جامد [۱۲]، هم‌رسوبی [۱۳]، ریزپوشش [۱۴]، سونوشیمیایی [۱۵] و روش احتراق محلول [۱۶]، که بین این روش‌ها روش سل ژل به دلیل کنترل خوب اندازهی ذرات، توزیع یکنواخت ذرات، هزینهی پایین

\*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۳۱۳۱۳۶۶، نمابر: ۰۵۱۳۸۸۰۷۱۵۲، پست الکترونیکی: kompany@um.ac.ir

و سادگی آن بیشتر مورد توجه بوده است.

در این پژوهش، نانوذرات زیرکونیا به روش سل- ژل اصلاح شده در دماهای تکلیس ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد سنتز شدند. خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس و طیف تبدیل فوریه فروسرخ و نیز ریخت، شکل و اندازه‌ی متوسط نانوذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی مورد بررسی قرار گرفت.

### کارهای آزمایشگاهی

برای تهیه نانوپودر زیرکونیا ( $ZrO_2$ ) به روش سل- ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین از پیش‌ماده‌های اکسی نیترات زیرکونیوم ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) با درصد خلوص ۹۹٪ (Sigma Aldrich) به عنوان خاستگاه زیرکونیوم، ژلاتین پوست گاوی نوع B (Sigma Aldrich) به عنوان عامل پلیمریزاسیون و پایدارکننده و آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. ژلاتین نسبت به ماده‌ی نهایی با نسبت دو به یک (۲:۱) انتخاب شد. این ماده به سبب داشتن گروه‌های آلی فراوان از طریق جفت الکترون‌های پیوندی اتم اکسیژن با کاتیون‌های فلزی، پیوند برقرار کرده و مانع نزدیک شدن بیش از حد کاتیون‌ها به هم و جمع شدن ذرات می‌شود. ژلاتین مورد استفاده علاوه بر کنترل خوب اندازه‌ی ذرات و مشکل زیست تخریبی نیز ندارد.

برای تهیه ۳ گرم نانوذره  $ZrO_2$  مقدار ۸/۲۶ گرم اکسی نیترات زیرکونیوم را در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده تا محلول همگنی به دست آمد. همزمان با آن ۶ g ژلاتین در ۳۰ ml آب مقطر در دمای  $40-50^\circ C$  حل گردید. محلول آبی اکسی نیترات زیرکونیوم به محلول آبی ژلاتین در دمای  $80^\circ C$  اضافه و در همین دما به مدت حدود ۱۰ ساعت در حمام روغن هم زده شد، به طوری که ژل زرد رنگی به دست آمد. سپس ژل تولید شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $60^\circ C$  در آون خشک و در نهایت در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با شیب دمایی ۴ درجه بر دقیقه به مدت ۴ ساعت تکلیس شد. نمودار گردش کار سنتز نانوذرات  $ZrO_2$  در شکل ۱ ارائه شده است.

نانوذرات  $ZrO_2$  به کمک پراش پرتو ایکس ( Philips, X'pert, CuK $\alpha$ , CM120)، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی ( Philips (AFQ0300897) و بیناب تبدیل فوریه فروسرخ مشخصه‌یابی شدند. از این به بعد برای سادگی، نمونه‌های تهیه

شده در دمای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب با نمادهای Z6, Z8, Z10 و Z12 نشان داده می‌شوند.

### بحث و بررسی

#### پراش پرتو ایکس (XRD)

طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در چهار دمای متفاوت در گستره ۲θ برابر ۲۰ تا  $80^\circ$  در شکل ۲ آورده شده است. با بررسی طیف‌های XRD نمونه‌های هم‌نهشت شده مشخص شد که تمام نمونه‌ها دارای ساختار بلوری بدون هیچ قله اضافی هستند. نمونه‌ی Z6 با قله اصلی پراش در  $2\theta = 30.2^\circ$  مربوط به صفحات (۱۰۱) با فاز چارگوشی مربوط به کارت پرتو ایکس استاندارد (Powder Diffraction Files) به شماره ۸۰-۲۱۵۵ JCPD، ساختار نمونه‌ی Z8 شامل هر دو فاز چارگوشی و تک‌میلی است که به ترتیب با کارت‌های پرتو ایکس استاندارد با شماره‌های ۸۰-۲۱۵۵ JCPD، و ۰۷-۰۳۴۳ JCPD، همخوانی دارند. با افزایش دمای تکلیس به ۱۰۰۰ برای نمونه‌ی Z10، چنانکه در شکل ۲ دیده می‌شود، فاز چارگوشی تقریباً حذف و فاز عمده ساختار تک میلی است. ساختار نمونه‌ی Z12 به صورت تک‌میلی با قله‌های اصلی پراش در  $28.2^\circ$  و  $31.5^\circ$  متناظر با صفحات (۱۱۱) و (۱۱۱-) می‌باشد. بنابراین با افزایش دمای تکلیس، فاز چارگوشی به تدریج به فاز تک‌میلی تغییر یافته است. برای برآورد کیفی میزان حضور فاز چارگوشی و تک‌میلی  $ZrO_2$  در نمونه‌های تکلیس شده در دمای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌توان از روابط زیر برای تعیین درصد این دو فاز استفاده کرد [۱۷]:

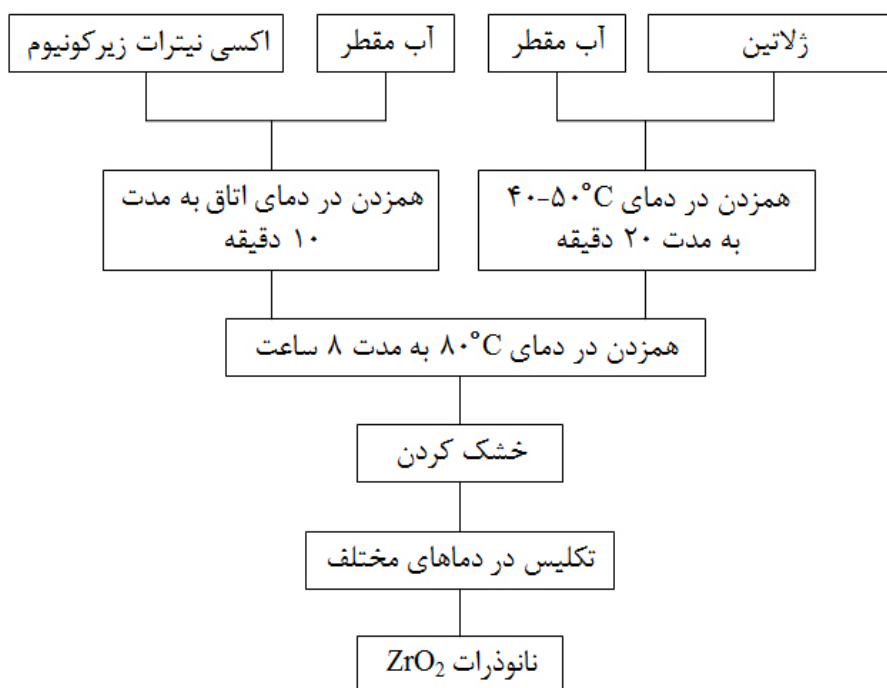
$$x_t = \frac{I_t(101)}{I_m(111) + I_m(-111) + I_t(101)}, \quad x_m = \frac{I_m(111) + I_m(-111)}{I_m(111) + I_m(-111) + I_t(101)} \quad (1)$$

که  $I_t(101)$  شدت کل قله‌ی پراش اصلی فاز بلوری چارگوشی و  $I_m(111)$  و  $I_m(-111)$  شدت کل قله‌های پراش اصلی فاز بلوری تک‌میلی می‌باشد. نمودار درصد فاز نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

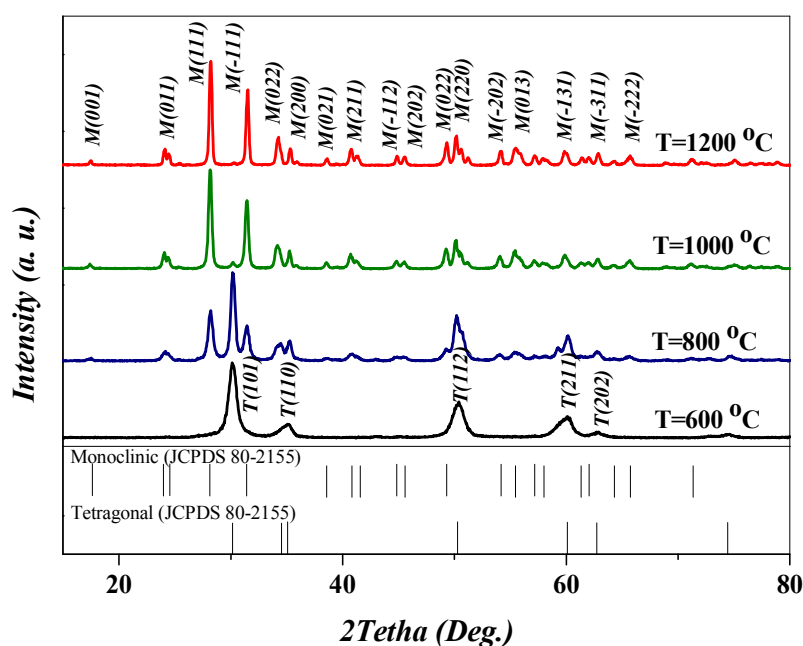
علاوه بر این، با افزایش دمای تکلیس شدت قله‌ها افزایش یافته و از پهنای قله‌ها کاسته شده است که این دلالت بر افزایش اندازه‌ی نانوذرات با زیاد شدن دمای تکلیس دارد [۱۸، ۱۱]. پایداری فاز چارگوشی در دماهای پایین می‌تواند به

بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر و نیز ویلیامسون-هال، با به‌کارگیری از داده‌های XRD، محاسبه شد [۱۹].

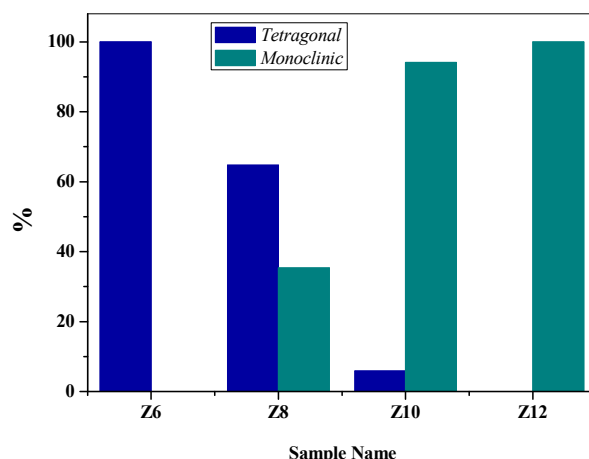
سبب وجود تهی‌جاها اضافی اکسیژن در اندازه‌ی نانو باشد. در شکل ۴، افزایش شدت قله‌های اصلی و کاهش پهنای آن‌ها را با افزایش دمای تکلیس نشان می‌دهد. میانگین اندازه‌ی



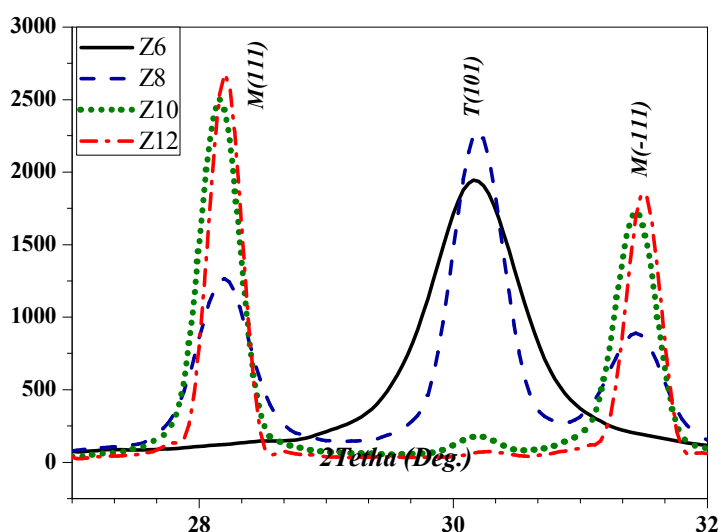
شکل ۱ نمودار گردش کار سنتز نانوذرات  $ZrO_2$  به روش سل-ژل اصلاح شده.



شکل ۲ طرح پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات  $ZrO_2$  در دماهای تکلیس متفاوت.



شکل ۳ نمودار درصد دو فاز چارگوشی و تک میلی موجود در نانوذرات  $ZrO_2$  تکلیس شده در چهار دماهای متفاوت.



شکل ۴ قله‌های اصلی دو فاز چارگوشی و تک میلی نانوذرات  $ZrO_2$  سنتز شده.

### روش ویلیامسون - هال

دو عامل اصلی، اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها و کرنش شبکه در پهن شدن قله‌های برگ نقش دارند که با استفاده از روش ویلیامسون-هال (W-H) می‌توان هر دو عامل را محاسبه کرد. در این روش، از چندین قله‌ی پراشی استفاده می‌شود و بر این فرض استوار است که پهنای انتگرالی یک قله‌ی پراشی با مجموع پهنای انتگرالی مؤلفه‌های لورنسی ( $\beta_L$ ) و گوسی ( $\beta_G$ ) آن برابر است. به عبارت ساده‌تر پهنای یک قله براگ با مجموع پهن‌شدگی مربوط به اندازه‌ی ذرات و کرنش موجود در شبکه برابر است که در نتیجه

$$\beta = \beta_L + \beta_G \quad (3)$$

### فرمول شرر

اندازه میانگین بلورک‌ها با استفاده از قله‌ی اصلی طیف XRD، با استفاده از فرمول شرر، بر پایه‌ی رابطه زیر برآورد می‌شود:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

که در آن  $D$  اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها بر حسب نانومتر (nm)،  $k$  ثابتی است که به شکل ذرات بستگی دارد و بین ۰٫۹۴ تا ۱ است که در اینجا ۰٫۹۴ در نظر گرفته شد،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس به کار گرفته شده ( $1.5406 \text{ \AA}$  برای  $CuK\alpha$ )،  $\theta$  زاویه برگ و  $\beta$  پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه قله بر حسب رادیان است.

شده از روش ویلیامسون- هال نسبت به فرمول شرر به اندازه‌ی تقریباً مشخصی بزرگ‌تر به دست آمدند (شکل ۶). با توجه به جدول ۱ ملاحظه می‌شود. با افزایش دمای تکلیس، کرنش موجود در نمونه‌ها کاهش یافته است. برای محاسبه‌ی انرژی فعال‌سازی ( $Q$ ; kJ/mol) رشد دانه‌های نانوذرات  $ZrO_2$  سنتز شده از رابطه‌ی زیر استفاده کردیم:

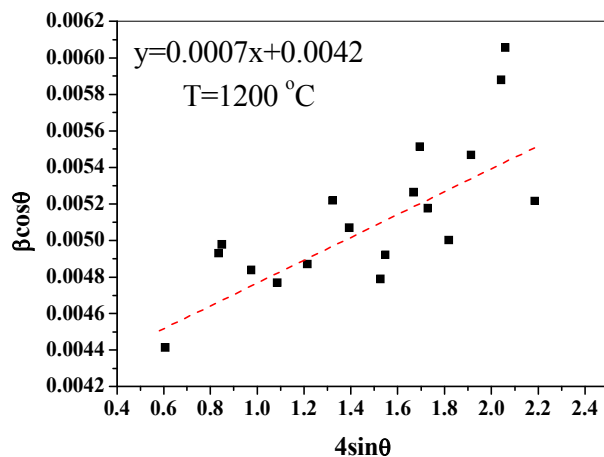
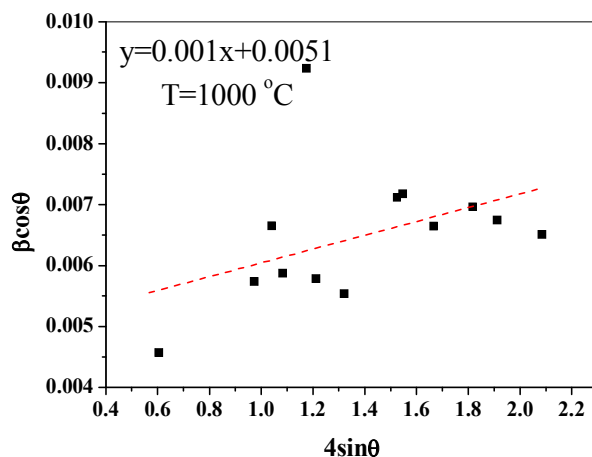
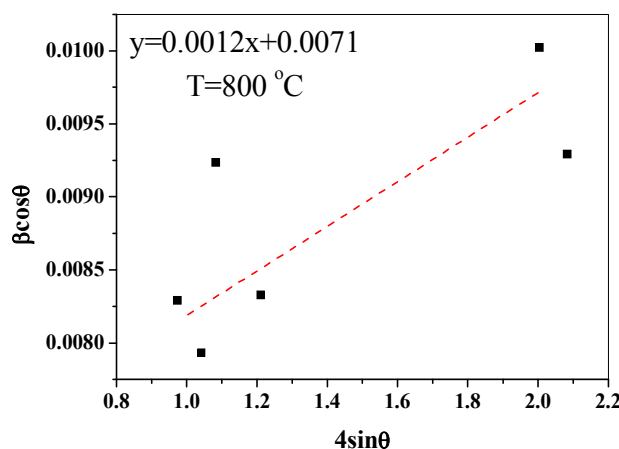
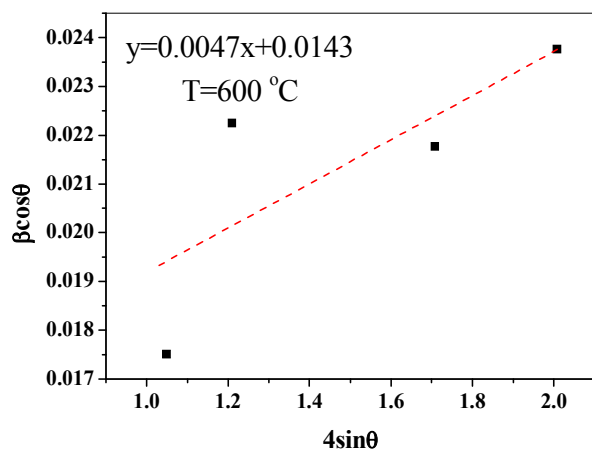
$$D_t = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (5)$$

که در این رابطه  $D_0$  و  $D_t$  اندازه متوسط بلورک‌های اولیه و نهایی،  $R$  ثابت گازها و  $T$  دمای تکلیس است [۲۰]. شکل ۷ نمودار  $\ln(D_t)$  را بر حسب  $1/T$  برای نانوذرات زیرکونیا سنتز شده را نشان می‌دهد، از شیب این نمودار می‌توان انرژی فعال‌سازی رشد دانه‌ها را محاسبه کرد، که در حدود kJ/mol ۲۱ به دست آمد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta \quad (4)$$

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (5)$$

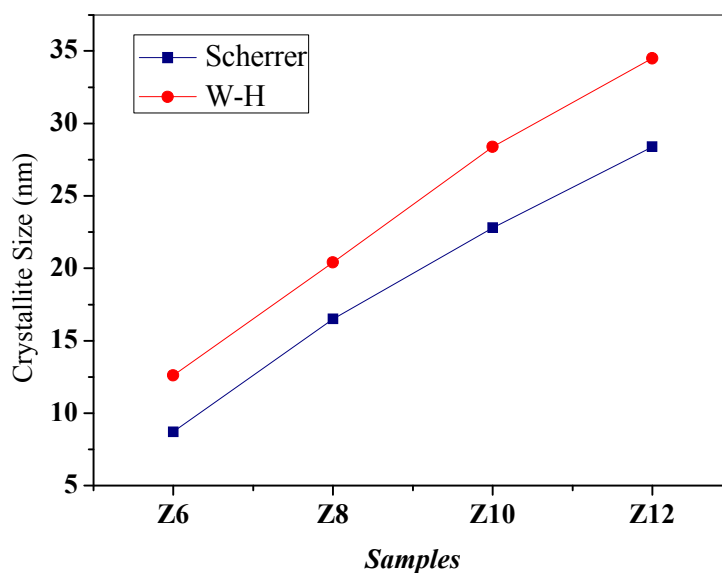
که  $\epsilon$  کرنش موجود در شبکه‌ی مورد نظر و پارامترهای دیگر پارامترهای موجود در فرمول شرر هستند. با رسم نمودار  $\beta \cos \theta$  بر حسب  $4 \sin \theta$  و برازش خطی نقاط، با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط برازش شده، می‌توان به ترتیب کرنش و اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها را به دست آورد. نمودار مربوط به نمونه‌ها در شکل ۵ آورده شده و نتایج به دست آمده برای اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. همانگونه که در این جدول مشاهده می‌شود، کرنش موجود در شبکه سبب شده است تا شبکه منبسط شده و نسبت به داده‌های حاصل از فرمول شرر یک جابجایی تقریباً یکسان داشته باشد. در نتیجه اندازه‌ی میانگین بلورک‌های محاسبه



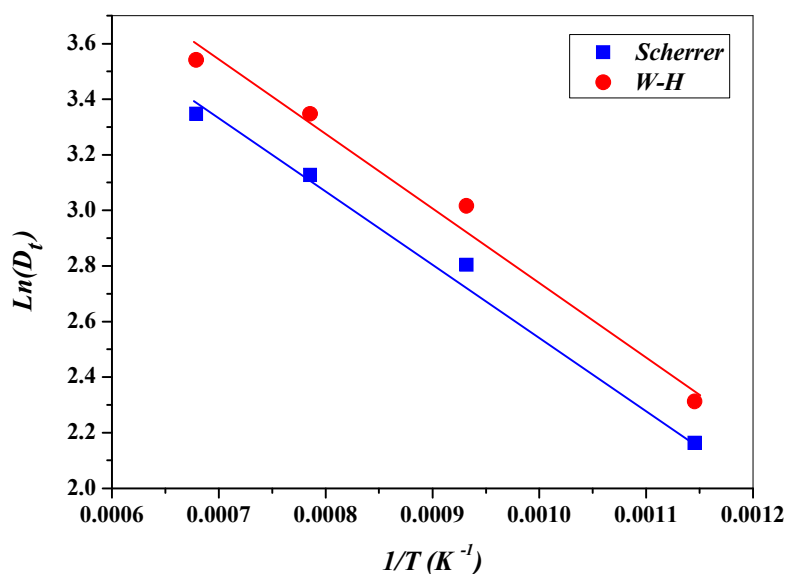
شکل ۵ نمودار مربوط به روش ویلیامسون- هال برای نانوذرات  $ZrO_2$  سنتز شده در چهار دمای متفاوت.

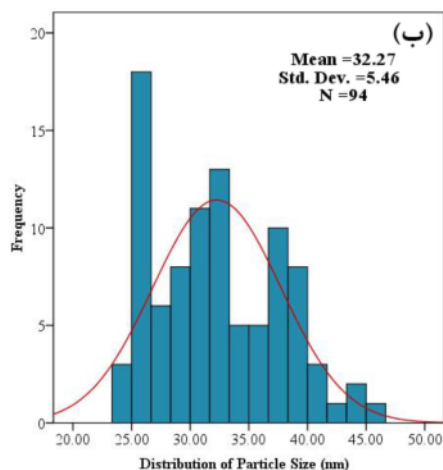
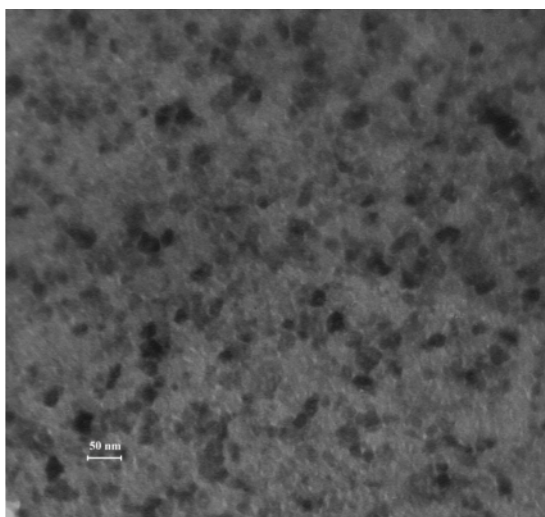
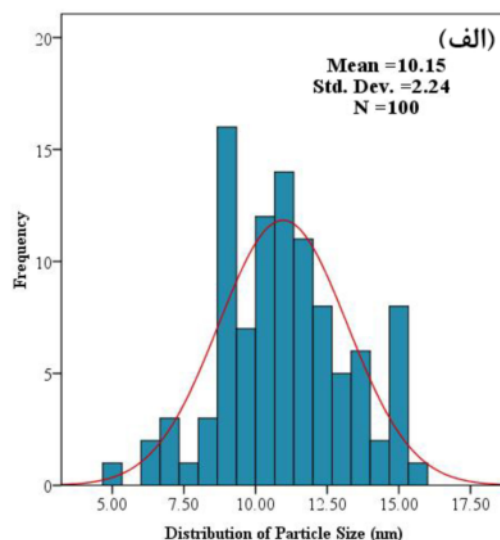
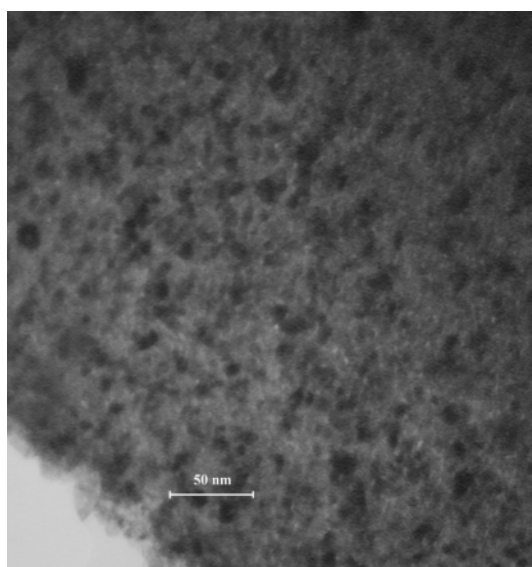
جدول ۱ اندازه‌ی بلورک‌های به دست آمده از دو روش فرمول شرر و W-H و ساختار نمونه‌های سنتز شده.

| نمونه | فرمول شرر<br>D(nm) | روش ویلیامسون-هال            |       | ساختار         | گروه فضایی           | ثابت شبکه (nm)                      |
|-------|--------------------|------------------------------|-------|----------------|----------------------|-------------------------------------|
|       |                    | $\varepsilon \times 10^{-3}$ | D(nm) |                |                      |                                     |
| Z6    | ۸٫۷                | ۱۰٫۱                         | ۴٫۷   | چار گوش        | P4 <sub>2</sub> /nmc | a = b = ۳٫۶۴<br>c = ۵٫۲۷            |
| Z8    | ۱۶٫۵               | ۲۰٫۴                         | ۱٫۲   | چار گوش/تک میل |                      |                                     |
| Z10   | ۲۲٫۸               | ۲۸٫۴                         | ۱٫۰   | چار گوش/تک میل | P2 <sub>1</sub> /c   | a = ۵٫۱۴۵<br>b = ۵٫۲۰۷<br>c = ۵٫۳۱۱ |
| Z12   | ۲۸٫۴               | ۳۴٫۵                         | ۰٫۷   | تک میل         |                      |                                     |



شکل ۶ نمودار اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر و روش ویلیامسون-هال.

شکل ۷ نمودار  $\ln(D_t)$  بر حسب  $1/T$  برای نانوذرات زیرکونیا سنتز شده.



شکل ۸. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) و نمودار ستونی نانوذرات  $ZrO_2$  تکلیس شده در (الف)  $600^\circ C$  و (ب)  $1200^\circ C$ .

۱۰ نانومتر) برای فاز پایدار چارگوشی نانوذرات زیرکونیا در دماهای پایین دارد [۱۸].

#### طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

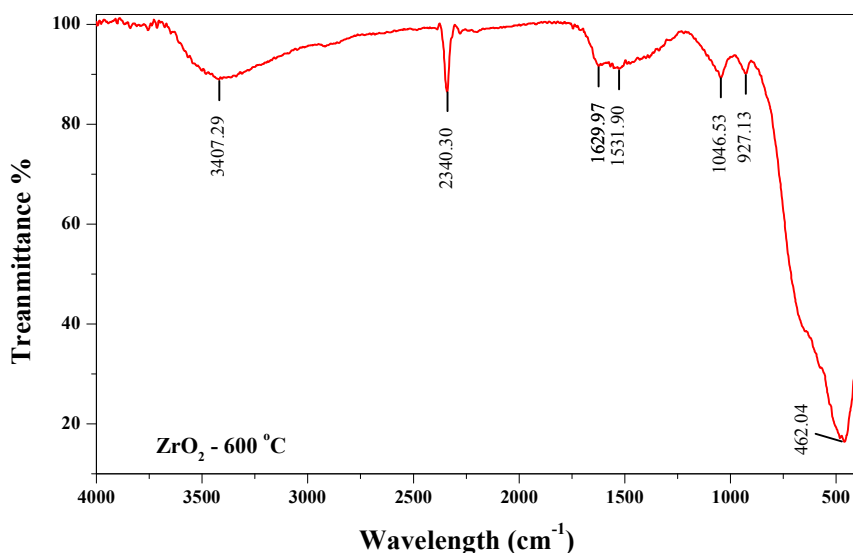
بیناب‌های FTIR وابسته به نانوذرات  $ZrO_2$  تکلیس شده در دماهای  $600^\circ C$  و  $1200^\circ C$  درجه‌ی سانتی‌گراد به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ ارائه شده است. قله‌های در گستره‌ی عدد موج‌های  $1600$  و  $3400\text{ cm}^{-1}$  وابسته به مدهای ارتعاشی مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل هستند که نشان‌دهنده‌ی جذب آب در سطح نانوذرات سنتز شده، است. در بسامدهای پایین، در گستره‌ی  $400$  تا  $800\text{ cm}^{-1}$ ، در بیناب FTIR در دمای تکلیس  $600^\circ C$  یک قله ارتعاشی به همراه

#### میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM)

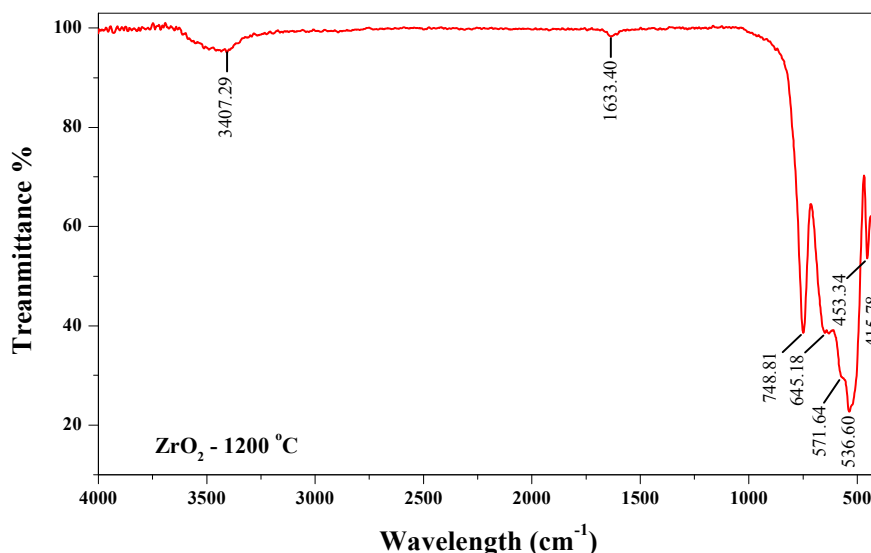
به منظور بررسی ریخت نانوذرات سنتز شده، تعیین اندازه‌ی میانگین ذرات و نیز چگونگی توزیع آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی استفاده شد. تصاویر TEM و نمودار ستونی توزیع اندازه‌ی ذرات نمونه‌های Z6 و Z12 در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. میانگین اندازه‌ی نانوذرات  $ZrO_2$  تکلیس شده در دمای  $600^\circ C$  و  $1200^\circ C$  درجه‌ی سانتی‌گراد به ترتیب ۱۰ و ۳۲ نانومتر می‌باشد و نیز توزیع ذرات تقریباً به صورت یکنواخت است. نانوذرات  $ZrO_2$  با اندازه‌ی میانگین ۱۰ نانومتر ذرات به طور کامل در فاز چارگوشی هستند. این مقدار برای نمونه‌ی Z6 همخوانی خوبی با مقدار اندازه‌ی بحرانی گزارش شده (زیر

ZrO<sub>2</sub> سنتز شده است. نتایج به دست آمده از بیناب‌های FTIR نمونه‌ها، نتایج حاصل بیناب پراش ایکس را تایید کرده و نشان می‌دهد که نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C به ترتیب دارای ساختار چارگوشی و تک‌میلی هستند.

شانه در حوالی ۴۷۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شود. در حالی که در همین گستره پسامدی، برای نمونه‌ی تکلیس شده در ۱۲۰۰°C چندین قله‌ی ارتعاشی وجود دارد. مدهای ارتعاشی مشاهده شده در گستره‌ی ۵۰۰ تا ۸۰۰ cm<sup>-1</sup> بیناب FTIR نمونه‌ی تکلیس شده در ۱۲۰۰°C نشان‌دهنده‌ی فاز تک‌میلی نانوذرات



شکل ۹ بیناب تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات ZrO<sub>2</sub> تکلیس شده در ۶۰۰°C.



شکل ۱۰ بیناب تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات ZrO<sub>2</sub> تکلیس شده در ۱۲۰۰°C.

#### برداشت

شدند. از تحلیل بیناب XRD معلوم شد که ساختار غالب Z6 فاز چارگوشی و با افزایش دما این فاز به تدریج به فاز تک‌میلی تبدیل و نمونه‌ی Z12 به طور کامل دارای ساختار تک‌میل

نانوذرات زیرکونیا به روش سل ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز



*mesoporous-assembled  $ZrO_2$  nanoparticles via a facile surfactant-aided sol-gel process and their photocatalytic dye degradation activity*", Chemical engineering journal, 228 (2013) 256-262.

[8] Gnanamoorthi K., Balakrishnan M., Mariappan R., Kumar E.R., "Effect of Ce doping on microstructural, morphological and optical properties of  $ZrO_2$  nanoparticles", Materials Science in Semiconductor Processing, 30 (2015) 518-526.

[9] Tahir M.N., Gorgishvili L., Li J., Gorelik T., Kolb U., Nasdala L., Tremel W., "Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic  $ZrO_2$  nanoparticles", Solid State Sciences, 9 (2007) 1105-1109.

[10] Shi T., Cai Y., Liu L., Zhou X., "Formation process of m-  $ZrO_2$  nanoparticles by the oil/water interface method combined with seeding technique", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 469 (2015) 83-92.

[11] Lin C., Zhang C., Lin J., "Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline  $ZrO_2$  powders prepared via the Pechini-type sol-gel process", The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 3300-3307.

[12] Maitre A., Lefort P., "Solid state reaction of zirconia with carbon", Solid State Ionics, 104 (1997) 109-122.

[13] Wang S., Li X., Zhai Y., Wang K., "Preparation of homodispersed nano zirconia", Powder technology, 168 (2006) 53-58.

[14] Tai C.Y., Hsiao B.-Y., Chiu H.-Y., "Preparation of silazane grafted yttria-stabilized zirconia nanocrystals via water/CTAB/hexanol reverse microemulsion", Materials Letters, 61 (2007) 834-836.

[15] Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Y.D., "Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $NiFe_2O_4$  and  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  powders", Ultrasonics sonochemistry, 13 (2006) 47-53.

[16] Ravichandran A., Pushpa K.C.S., Ravichandran K., Karthika K., Nagabhushana B., Mantha S., Swaminathan K., "Effect of Al doping on the structural and optical properties of  $ZrO_2$  nanopowders synthesized using solution

است. نتایج نشان دادند که افزایش دما از ۶۰۰ تا ۱۲۰۰°C، اندازه میانگین بلورکهای به دست آمده با روش شرر از ۸٫۵ تا ۲۸٫۴ نانومتر افزایش یافته و در روش W-H این مقدار از ۱۰٫۱ تا ۳۴٫۵ نانومتر افزایش یافته است. انرژی فعال سازی رشد دانه های نانوذرات  $ZrO_2$  در حدود ۲۱ kJ/mol به دست آمد. تصاویر TEM نشان دادند که اندازه ی میانگین ذرات نمونه های Z6 و Z12 به ترتیب حدود ۱۰ و ۳۲ نانومتر است. نتایج طیف-های FT-IR نشان می دهد که نمونه های Z6 و Z12 به ترتیب دارای ساختار چارگوشی و تک میلی بوده که با نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو ایکس همخوانی دارد.

#### مراجع

- [1] Goharshadi E.K., Hadadian M., "Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles", Ceramics International, 38 (2012) 1771-1777.
- [2] Torabmostaedi H., Zhang T., Foot P., Dembele S., Fernandez C., "Process control for the synthesis of  $ZrO_2$  nanoparticles using FSP at high production rate", Powder Technology, 246 (2013) 419-433.
- [3] Channu V.R., Kalluru R.R., Schlesinger M., Mehning M., Holze R., "Synthesis and characterization of  $ZrO_2$  nanoparticles for optical and electrochemical applications", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 386 (2011) 151-157.
- [4] Wang X., Zhai B., Yang M., Han W., Shao X., " $ZrO_2/CeO_2$  nanocomposite: Two step synthesis, microstructure, and visible-light photocatalytic activity", Materials Letters, 112 (2013) 90-93.
- [5] Eltejaei H., Towfighi J., Bozorgzadeh H.R., Omidkhah M.R., Zamaniyan A., "The influence of preparation conditions on  $ZrO_2$  nanoparticles with different PEG-PPG-PEG surfactants by statistical experimental design", Materials Letters, 65 (2011) 2913-2916.
- [6] Kuwabara A., Tohei T., Yamamoto T., Tanaka I., "Ab initio lattice dynamics and phase transformations of  $ZrO_2$ ", Physical Review B, 71 (2005) 064301.
- [7] Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S., "Synthesis of crystalline

journal of physical chemistry, 69 (1965) 1238-1243.

[19] Zak A.K., Majid W.A., Abrishami M.E., Yousefi R., "X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods", Solid State Sciences, 13 (2011) 251-256.

[20] Shukla S., Seal S., Vij R., Bandyopadhyay S., "Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia", Nano letters, 3 (2003) 397-401.

combustion method", Superlattices and Microstructures, 75 (2014) 533-542.

[17] Kumar S., Bhunia S., Ojha A.K., "Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol–gel derived  $ZrO_2$  nanostructures", Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 66 (2015) 74-80.

[18] Garvie R.C., "The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect", The