

بررسی نقش نانولوله های کربنی در سنتز نانوذرات TaC از طریق انجام واکنش گاز-جامد

عباس تمدن^{۱*}، علی شکوه فر^۲، حسین یوزباشی زاده^۳، محمد جهازی^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، گروه جوشکاری، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیر طوسی، تهران، ایران

۳- استاد، دانشکده علم و مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۴- دانشیار، دانشگاه مک گیل، مونترال، کانادا.

*Pars.Hitech@Yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۱۰/۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۰۱/۲۳)

چکیده

در این تحقیق، نانوذرات کاربید تتالوم (TaC) از طریق واکنش گاز-جامد به روش رسوب شیمیایی از فاز بخار (CVD) و با استفاده از نانولوله های کربنی به عنوان منبع کربن، سنتز گردید. ساختار مواد به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی رویشی از نوع تفنگک انتشار میدانی (FE-SEM)، پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) و طیف سنجی رامان (Raman Spectroscopy) مطالعه شد. رفتار حرارتی نانوذرات حاصل نیز به کمک آنالیز حرارتی (TG-DTA) مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده شد که در طی واکنش، نانوذرات TaC با مورفولوژی شبه کروی و محدوده اندازه دانه ۳۰ تا ۴۰ نانومتر بدست آمد. همچنین با استفاده از آنالیز فازی و حرارتی، مکانیزم تشکیل نانوذرات کاربید تتالوم به کمک نانولوله های کربنی مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

واژه های کلیدی:

نانوذرات، نانولوله های کربنی، کاربید تتالوم، واکنش گاز-جامد، CVD.

۱- مقدمه

کامپوزیت های پایه سرامیکی دمای بالا و کاتالیست [۸-۱۰]، محسوب می شود. نانولوله های کربنی [۱۱-۱۶] نیز موادی با ویژگی های منحصر بفرد هستند که از زمان کشف تاکنون کاربردهای وسیعی در شاخه های مختلف علوم یافته اند. در نانولوله های کربنی، شار حرارتی بوسیله فونون ها (phonons)

کاربیدهای انتقالی مانند TaC دلیل داشتن خواص فوق العاده ای مانند سختی و استحکام حرارتی بالا، مقاومت شیمیایی و سایشی مناسب و دمای ذوب بالا (۳۹۸۵-۳۸۸۰ °C) [۱-۳]، گزینه مناسبی برای پوشش های فوق سخت در ابزار برش [۴-۵]، پوشش های سد حرارتی برای موتورهای موشک [۶-۷]،

خلوص بالای ۹۰٪ بدست آمد. مواد اولیه شامل نانولوله‌های کربنی، پودر تتنالوم (Ta) با مش ۳۲۵ و خلوص ۹۹.۹۸٪ و مقدار کمی یودین (Iodine) با مش ۱۴ و خلوص ۹۹.۹۹۹٪ به عنوان کاتالیزور، در یک آمپول کوآرتزی با قطر ۵ میلی متر قرار گرفته و فشرده گردید. نسبت استوکیومتری کربن در نانولوله‌های کربنی، به تتنالوم و یودین، به ترتیب ۱۰:۱۰:۱ در نظر گرفته شد. آمپول کوآرتزی محتوی مواد اولیه، تحت خلاء قرار گرفت و سپس با گاز آرگون با خلوص ۹۹.۹۹٪ پر گردید. این عمل سه بار تکرار شد. سپس در دمای ۱۰۰۰°C به مدت ۶۰ ساعت نگهداری شد.

در نهایت از واکنش بین نانولوله‌های کربنی و ترکیب حاوی تتنالوم، نانوپودر TaC بدست آمد. از طیف سنجی رامان به کمک دستگاه (Raman, RFS 100/S, Nd:YAG laser) برای آنالیز درجه گرافیت شدن نانولوله‌های کربنی استفاده شد. پراش سنجی اشعه ایکس XRD جهت شناسایی فاز و پارامترهای ساختاری نانوذرات سنتز شده به کمک دستگاه مدل Philips با ولتاژ ۳۵ kV و شدت جریان ۲۰ mA و با استفاده از پرتو CuK α با طول موج ۰.۱۵۴۲ نانومتر انجام شد. مورفولوژی و اندازه ذرات نانولوله‌های کربنی و نانوذرات کاربیدی سنتز شده، به کمک میکروسکپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل S4-۱۶۰ ساخت شرکت Hitachi و میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEOL ۲۰۱۰ با ولتاژ ۱۰۰ kV بررسی شد. برای اندازه گیری دمای احتراق، پروفیل دما برای فرایند واکنش تشکیل TaC توسط یک ترموکوپل، اندازه گیری و ترسیم شد. رفتار حرارتی نانوذرات کاربیدی به کمک آنالیز TG-DTA توسط دستگاه NETZSCH STA ۴۰۹ PC/PG از دمای اتاق تا ۱۰۰۰°C با نرخ حرارت دهی ۵°C/min در اتمسفر هوا بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل های (۱ و ۲)، مورفولوژی و ریزساختار نانولوله‌های کربنی چند دیواره که به عنوان ماده اولیه در واکنش به کار

جریان می‌یابد [۱۷]. بدلیل پدیده پراکنش فونون-فونون (phonon-phonon)، هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی نسبت به دما (T) با نسبت مضاعفی افزایش می‌یابد [۱۸-۱۹]. از طرفی نانولوله‌های کربنی بدلیل داشتن عیوب سطحی در ساختار خود، تحت شرایط دمایی و محیطی مناسب، قابلیت انجام واکنش را نیز بصورت بالقوه دارا می‌باشند [۲۰-۲۱].

روش‌های متنوعی برای سنتز کاربیدهای انتقالی، از جمله فرایند متالورژی پودر دمای بالا [۲۲]، واکنش کربوترمال [۲۳] و روش‌های الکتروشیمیایی و سونوشیمیایی [۲۴-۲۵] ارائه شده است. این روش‌ها غالباً گران بوده و از لحاظ مصرف انرژی پرمصرف هستند، ضمن اینکه به سختی قابلیت سنتز مواد با خلوص بالا و در رنج اندازه دانه نانومتری را دارا می‌باشند.

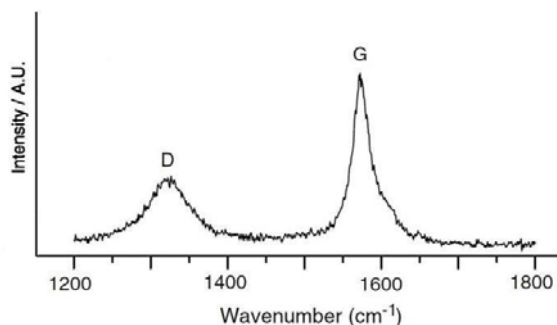
نانولوله‌های کربنی سنتز شده به روش metal-crystallized CVD شامل مقادیری گرافیت چند لایه هستند که در این صورت می‌توانند به آسانی با فلزات انتقالی (Transition metals) واکنش داده و کاربید فلزات انتقالی را تولید کنند [۲۶-۳۳]. این خصوصیت ساختاری، همراه با شار حرارتی بالا و نیز خواص ترکیبی نانولوله‌های کربنی به عنوان منبع کربن، موجب می‌شود تا از آن به عنوان منبع حرارت و کربن برای واکنش با فلز انتقالی (مانند تتنالوم) و ایجاد کاربید انتقالی (مانند کاربید تتنالوم) استفاده نمود.

در این تحقیق، سنتز نانوذرات کاربید تتنالوم (TaC) از طریق واکنش گاز-جامد به روش CVD و با استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان منبع تولید حرارت و نیز تامین کننده کربن انجام شد. در ادامه خواص ساختاری، فازی و مورفولوژیکی نانوذرات بدست آمده مطالعه شد. به کمک بررسی رفتار حرارتی مواد طی واکنش بین نانولوله‌های کربنی با تتنالوم، فرایند تشکیل نانوذرات کاربید تتنالوم مورد بحث قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده شده در این تحقیق از طریق رشد metal-crystallized به کمک اتیلن و هیدروژن و با

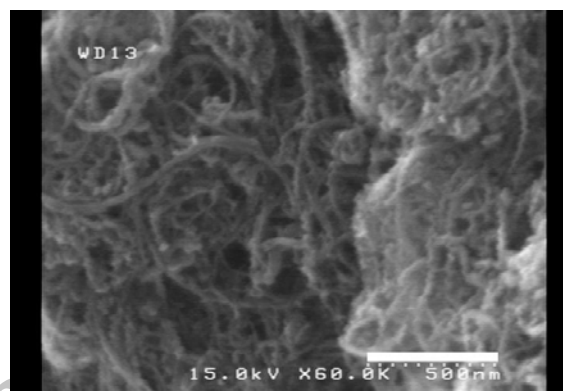
بررسی میزان گرافیت‌شدن نانولوله‌های کربنی و نیز نسبت شدت (I_D/I_G) نسبت (G-Band/D-Band intensity) را نشان می‌دهد. برای نانولوله‌های کربنی بطور تقریبی معادل ۰.۹ است که این مقدار، درجه گرافیت‌شدن مناسب و در نتیجه کیفیت مطلوب ساختار سنتز شده را نشان می‌دهد.



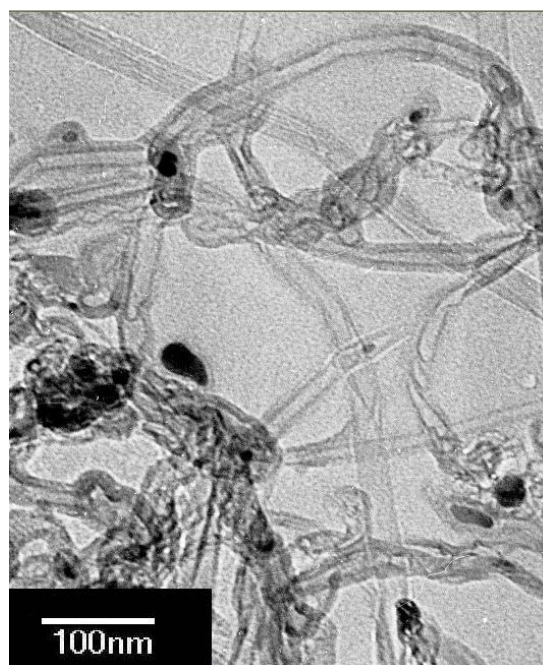
شکل (۳): طیف سنجی رامان نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده شده در آزمایش.

شناسایی فاز و نوع ذرات به کمک پراش اشعه ایکس (XRD) انجام شد که الگوی حاصل از این آنالیز در شکل (۴) قابل مشاهده است. با توجه به پیک‌های نمودار شکل (۴) می‌توان نتیجه گرفت که ذرات کاربید حاصل، تک فاز و دارای ساختار TaC می‌باشد و هیچ نشانه‌ای از وجود Ta₂C یا TaO₂ در پیک‌های نمودار مشاهده نشد. همچنین به کمک پراش سنجی اشعه ایکس، پارامتر شبکه و اندازه کریستال برای نانوذرات TaC به ترتیب ۴.۴۶۷ آنگستروم و ۳۳.۵ نانومتر بدست آمد که نشان دهنده این مطلب است که پارامتر شبکه نانوذرات سنتز شده، کوچک‌تر از مقدار استوکیومتری برای TaC است.

رفته‌اند نشان داده شده است. در شکل (۱)، تصویر FE-SEM نانولوله‌های کربنی با قطر بیرونی در محدوده ۳۰ نانومتر قابل مشاهده است. تصویر TEM نشان داده شده در شکل (۲) نیز وجود مقدار کمی گرافیت و فولرین همراه با نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد که به انجام واکنش نیز کمک می‌کند.

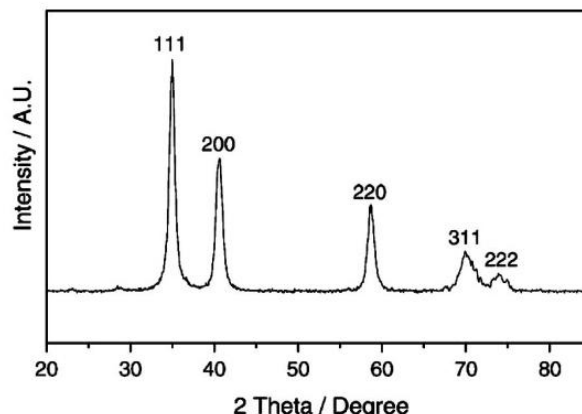
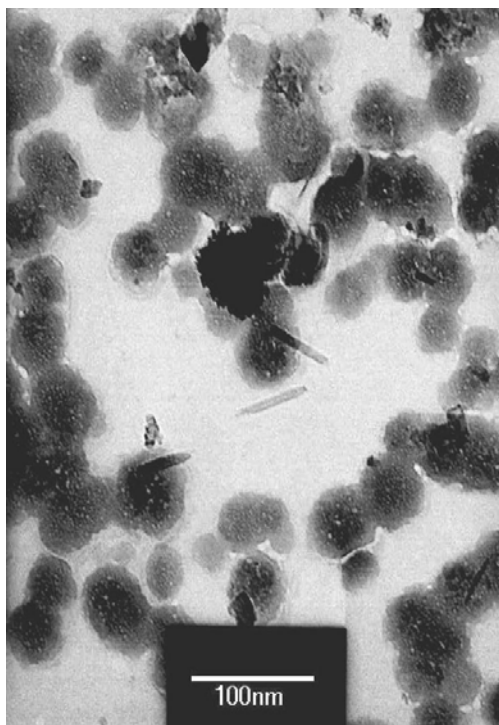


شکل (۱): تصویر تهیه شده توسط FE-SEM برای نانولوله‌های کربنی چنددیواره استفاده شده در آزمایش.



شکل (۲): تصویر تهیه شده توسط TEM مربوط به ساختار نانولوله‌های کربنی چنددیواره همراه با فولرین و گرافیت.

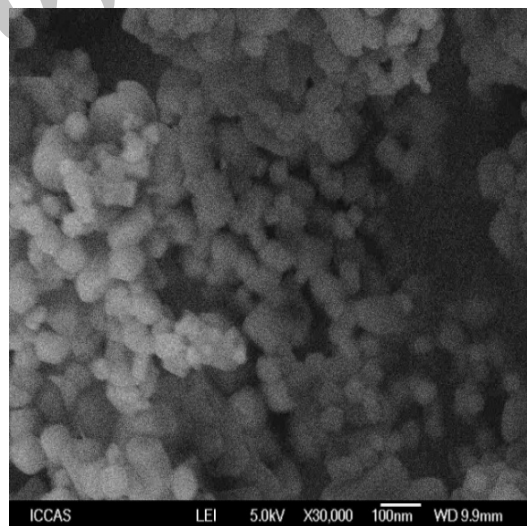
شکل (۳) طیف سنجی رامان در طول موج ۶۳۲.۸ نانومتر برای



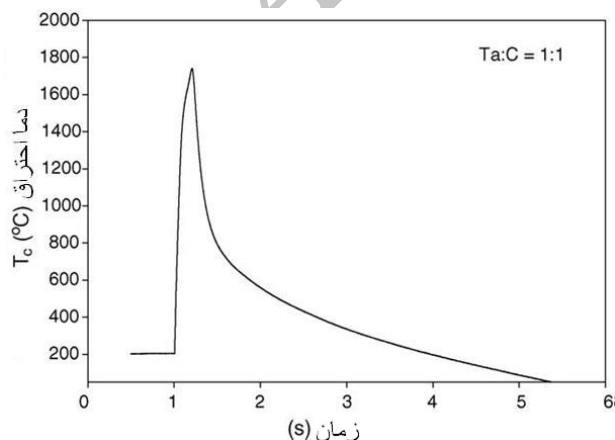
شکل (۴): نمودار XRD مربوط به نانوذرات TaC.

به کمک تصویر FE-SEM در شکل (۵) و تصویر TEM در شکل (۶)، مورفولوژی و ساختار کریستالی نانوذرات TaC بررسی شد. با توجه به تصاویر، نانوذرات بدست آمده دارای شکل شبه کروی بوده و اندازه آن‌ها نیز در محدوده ۳۰ تا ۴۰ نانومتر گزارش شد.

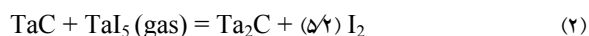
شکل (۶): تصویر تهیه شده توسط TEM مربوط به نانوذرات TaC حاصل. دمای احتراق و انجام واکنش توسط یک ترموکوپل اندازه گیری و ترسیم شد. پروفیل دمای تشکیل TaC در شکل (۷)، شامل یک نمودار با پیک تیز است که بعد از رسیدن به مقدار ماکزیمم، کاهش سریعی را نشان می‌دهد. پروفیل دما نشان می‌دهد که پس از عبور از جبهه احتراق، کاهش دما برای تشکیل TaC دارای میزان قابل توجهی است که این امر می‌تواند به ایجاد واکنش مصرفی در نمونه برای ایجاد کاربرد تتالوم با نسبت استوکیومتری Ta:C=۱:۱ نسبت داده شود.



شکل (۵): تصویر تهیه شده توسط FE-SEM مربوط به نانوذرات TaC حاصل.

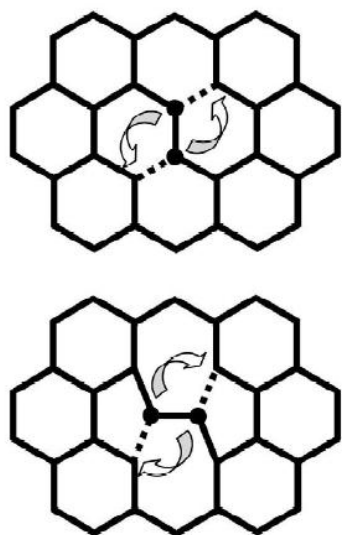


شکل (۷): پروفیل دما برای فرایند تشکیل TaC



این مورد را می‌توان فرض نمود که جوانه‌های کریستالی TaC تشکیل شده طی واکنش (۱)، واکنش‌های (۲) و (۳) را تسریع می‌کند. برای انجام واکنش‌های (۲) و (۳)، دما و زمان نگهداری نقشی اساسی دارد.

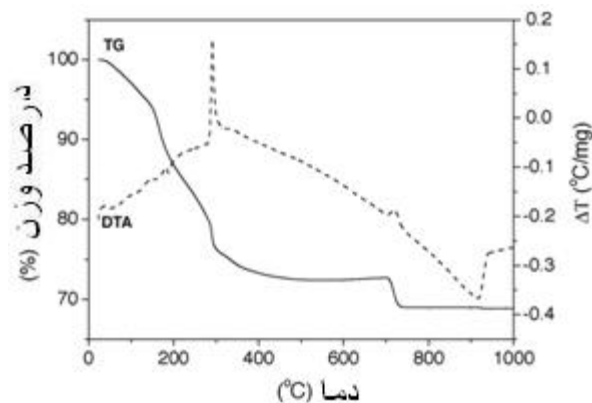
نانولوله‌های کربنی بدلیل داشتن عیوب سطحی در ساختار خود، تحت شرایط دمایی و محیطی مناسب، بصورت بالقوه قابلیت انجام واکنش را نیز دارا می‌باشند. در برخی حالات در حین فرایند رشد نانولوله‌های کربنی، بدلیل برخی ناهمگونی‌ها در سیستم، به عنوان مثال بدلیل ایجاد تنش در ساختار، در مکان‌هایی که دارای ترجیح انرژی بیشتری هستند، عیوبی ایجاد می‌شود. در شکل (۹)، ایجاد دو عیب قرینه به جای چهار سلول هگزاگونال در ساختار شبکه یک نانولوله کربنی نشان داده شده است. شکل (۱۰) نیز، تشکیل ساختار پنج ضلعی و هفت ضلعی در بین شبکه هگزاگونال را نشان می‌دهد. تجمع عیوب در برخی مناطق، احتمال واکنش بین عیوب و ایجاد عیوب بیشتر را نیز بوجود می‌آورد. برای رسیدن به سطح تعادل بیشتر در این سیستم، این عیوب نقاط مستعدی برای انجام واکنش محسوب می‌شوند.



شکل (۹): ایجاد دو عیب قرینه به جای چهار سلول هگزاگونال، در ساختار

رفتار تجزیه حرارتی برای نانوپودر بدست آمده از دمای اتاق تا 1000°C و با نرخ حرارت دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا، به کمک آنالیز TG-DTA در شکل ۸ نشان داده شده است. منحنی TGA دو مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. کاهش وزن قابل توجه در مرحله اول مربوط به خروج رطوبت و مواد فرار از نمونه است که در حدود 300°C رخ می‌دهد. مرحله دوم کاهش وزن در حدود 700°C رخ می‌دهد که بدلیل واکنش بین گرافیت و اسیانا نانولوله‌های کربنی باقی مانده در نمونه که در پروسه تشکیل TaC شرکت ننموده اند با اکسیژن محیط رخ می‌دهد.

آنالیز حرارتی پراش گرمازا (DTA) نیز یک پیک نزدیک به 300°C را نشان می‌دهد که می‌تواند به متصاعد شدن بخار آب نسبت داده شود. پیک گرمازا DTA که به نظر می‌رسد در حدود 700°C واقع شده است را نیز می‌توان به واکنش کربن باقی مانده با اکسیژن و خروج گازهای CO و CO_2 نسبت داد.



شکل (۸): منحنی TG-DTA برای نانوپودر TaC، از دمای اتاق تا 1000°C با نرخ حرارت دهی $5^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر هوا.

با توجه به آنالیز فازی و حرارتی و با در نظر گیری دیاگرام فازی Ta-C، می‌توان مراحل واکنش برای تشکیل TaC را بدین صورت در نظر گرفت که واکنش تشکیل TaC دو مرحله‌ای بوده و تشکیل TaC از Ta_2C به کمک مکانیزم نفوذ در خود صورت می‌گیرد و یودین در طی واکنش به عنوان عامل انتقالی (Transport Agent) عمل می‌کند. واکنش سنتز TaC می‌تواند شامل مراحل زیر باشد:

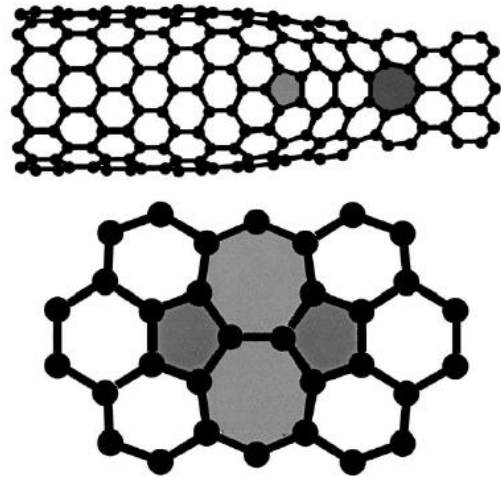
۴- نتیجه گیری

نانوذرات کاربید تتالوم با ترکیب (TaC) از انجام واکنش گاز-جامد بین تتالوم و نانولوله های کربنی چند دیواره حاصل شد. در این واکنش از نانولوله های کربنی به عنوان منبع کربن استفاده شد. نانوذرات TaC حاصل، به شکل شبه کروی بوده و اندازه دانه آن‌ها در محدوده ۳۰ تا ۴۰ نانومتر گزارش شد. با در نظرگیری مطالعات فازی و آنالیز حرارتی، پیشنهاد شد که واکنش تشکیل TaC دو مرحله ای بوده و تشکیل TaC از Ta₂C با نسبت استوکیومتری Ta:C=۱:۱ به کمک مکانیزم نفوذ در خود صورت می گیرد.

۵- مراجع

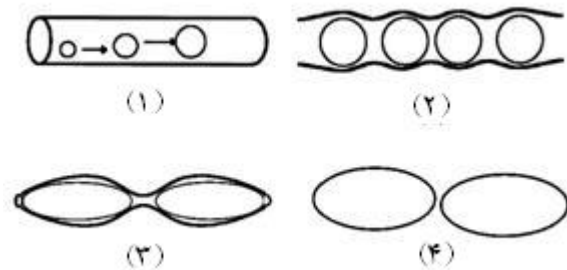
- [1] G. Horz, "Group IVa and Va Transition Metal Interactions with Carbon and Hydrocarbons", Journal of the Less-Common Metals, Vol. 100, pp. 249 – 215, 1984.
- [2] L. Massot, P. Chamelot, P. Winterton and P. Taxil, "Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metalliding process", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 471, pp. 561-566, 2009.
- [3] F. Cardarelli, Materials Handbook, 2nd ed., Springer, London, 2008.
- [4] A. A. Adamovskii, "Carbides of Transition Metals in Abrasive Machining", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 46, pp. 595-607, 2007.
- [5] I. D. Marinescu, W. B. Rowe, B. Dimitrov and I. Inasaki, "Abrasives and Abrasive Tools", Tribology of Abrasive Machining Processes, pp. 369-455, 2004.
- [6] W.Ch.Hans, M.P. Borom and C.A. Johnson, US Patent Application, 5851678.
- [7] Ch_ W. Li, US Patent Application, 20090098346.
- [8] N. I. Il'chenko, Yu. I. Pyatnitskii and N. V. Pavlenko, "Catalytic properties of the carbides of transition metals in oxidation reactions", Theoretical and Experimental Chemistry, Vol. 34, pp. 239-256, 1998.
- [9] S.T. Oyama, "Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides", Catalysis Today, Vol. 15, Pages 179-200, 1992.
- [10] J.G. Choi, "The influence of surface properties on catalytic activities of tantalum carbides", Applied Catalysis A: General, Vol. 184, , pp. 189-201, 1999.
- [11] A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune and M. J. Heben, "Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes", Nature, Vol. 386, pp. 377-379, 1997.
- [12] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu and M. Moskovits,

شبه یک نانولوله کربنی [۲۰].



شکل (۱۰): تشکیل ساختار پنج ضلعی و هفت ضلعی در بین ساختارهای هگزاگونال یک نانولوله کربنی [۲۱].

می توان مکانیزم سنتز نانو ذرات کاربید تتالوم با استفاده از نانولوله های کربنی، به کمک شکل (۱۱) چنین بیان نمود: در نتیجه ی ترکیب یودین و تتالوم و تشکیل فاز گازی یودید تتالوم (TaI₃)، فاز گازی حاصل تحت فشار آرگون به داخل نانولوله های کربنی وارد می شود. با افزایش درجه حرارت و گذشت زمان، شرایط برای تجزیه فاز گاز و فاز جامد مهیا شده، نانولوله های کربنی به عنوان منبع کربن وارد واکنش با فاز گاز شده و رفته رفته فاز کاربید مورد انتظار تشکیل می شود. در نهایت با صرف زمان کافی واکنش کامل شده و نانوذرات کاربید تتالوم بصورت تک فاز تشکیل می شود.



شکل (۱۱): شماتیک مکانیزم تشکیل نانوذرات کاربید تتالوم با استفاده از نانولوله های کربنی.

- 358, 1995.
- [24] M. Lei, H. Z. Zhao, H. Yang, B. Song and W. H. Tang, "Synthesis of transition metal carbide nanoparticles through melamine and metal oxides", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1671-1677, 2008.
- [25] V. I. Shapoval, V. V. Malyshev, A. A. Tishchenko and K. B. Kushkhov, "Physicochemical properties of tungsten carbide powders prepared from tonic Melts", *Inorg. Mater.*, Vol. 36, pp. 1020-1023, 2000.
- [26] H. Yokomichi, F. Sakai, M. Ichihara and N. Kishimoto, "Carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition using $M(NO_3)_n \cdot mH_2O$ as catalyst", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 323, pp. 311-313, 2002.
- [27] W. Q. Deng, X. Xu and W. A. Goddard, "A Two-Stage Mechanism of Bimetallic Catalyzed Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Nano Letters*, Vol. 4, pp. 2331-2335, 2004.
- [28] F. Ding, K. Bolton and A. Rosén, "Molecular dynamics study of SWNT growth on catalyst particles without temperature gradients", *Computational Materials Science*, Vol. 35, pp. 243-246, 2006.
- [29] F. Ding, A. Rosén and K. Bolton, "Dependence of SWNT growth mechanism on temperature and catalyst particle size: Bulk versus surface diffusion", *Carbon*, Vol. 43, pp. 2215-2217, 2005.
- [30] F. Ding, A. Rosén and K. Bolton, "Molecular dynamics study of the catalyst particle size dependence on carbon nanotube growth", *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, pp. 2775-2779, 2004.
- [31] S. Sanjabi, A. Faramarzi, M. Hamdam Momen and Z.H. Barber, "Thermodynamics approach of the formation of Ni catalyst particles for carbon nanotubes growth", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 69, pp. 1940-1944, 2008.
- [32] M. Moors, T. V. Bocarmé and N. Kruse, " C_2H_2 interaction with Ni nanocrystals: Towards a better understanding of carbon nanotubes nucleation in CVD synthesis", *Ultramicroscopy*, Vol. 109, pp. 381-384, 2009.
- [33] L. H. Liang, F. Liu, D. X. Shi, W. M. Liu, X. C. Xie and H. J. Gao, "Nucleation and reshaping thermodynamics of Ni as catalyst of carbon nanotubes", *Physical Review B*, Vol. 72, pp. 435-453, 2005.
- "Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications", *Applied Physics Letters*, Vol. 75, pp. 367-369, 1999.
- [13] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker, "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature*, Vol. 393, pp. 49-52, 1998.
- [14] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, et al., "Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display", *Appl Phys Lett*, Vol. 75, pp. 3129-3131, 1999.
- [15] E. J. Park, S. Hong, D. W. Park and S. E. Shim, "Preparation of conductive PTFE nanocomposite containing multiwalled carbon nanotube via latex heterocoagulation approach", *Colloid & Polymer Science*, Vol. 288, pp. 47-53, 2010.
- [16] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris and A. Rubio, "Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness", *Advanced Materials*, Vol. 12, pp. 750-753, 2000.
- [17] J. Hone, M. Dresselhaus, G. E. Dresselhaus and P. Avouris, "Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties and Applications", *Applied Physics*, Vol. 80, pp. 287-328, 2001.
- [18] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar and P. L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes", *Physics Review Letters*, Vol. 87, pp. 186-187, 2001.
- [19] P. S. Joshua, L. Shi and P. Kim, "Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes", *Solid State Communications*, Vol. 127, pp. 181-186, 2003.
- [20] D.B. Buchholz, S.P. Doherty and R.P.H. Chang, "Mechanism for the growth of multiwalled carbon-nanotubes from carbon black", *Carbon*, Vol. 41, pp. 1625-1634, 2003.
- [21] V. Meunier and P. Lambin, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of topological defects in carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 38, pp. 1729-1733, 2000.
- [22] J. A. Nelson and M. J. Wagner, "High Surface Area Nanoparticulate Transition Metal Carbides Prepared by Alkalide Reduction", *Chem. Mater.*, Vol. 14, pp. 4460-4463, 2002.
- [23] N. A. Hassine, J. G. P. Binner and T. E. Cross, "Synthesis of refractory metal carbide powders via microwave carbothermal reduction", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 13, pp. 353-