

# سنتز مزوحفره SiC از پیش سازه نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید

زهرا سعیدی فر<sup>۱\*</sup>، امیر عباس نوربخش<sup>۲</sup>، روزبه جواد کلباسی<sup>۲</sup>، ابراهیم کرمان<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد شهرضا، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، اصفهان، ایران

\*Zahra.Saeedifar@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۱/۰۴/۱۱، تاریخ پذیرش: ۹۱/۱۰/۰۲)

## چکیده

کاربید سیلیسیم مزوحفره با سطح ویژه بالا از پیش سازه نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید، در محدوده دمایی  $550-600^{\circ}\text{C}$  با استفاده از فرآیند احیای منیزوترمال نانو کامپوزیت MCM-48 / C سنتز شد. نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید به روش پلیمریزاسیون درجا تهیه شد. خواص فیزیکی-شیمیایی و میکرو ساختاری پیش سازه و پودر SiC توسط تکنیک هایی همچون XRD، TEM، TGA-DSC و ایزوترم جذب/ واجذب نیتروژن مشخصه یابی شدند. نتایج نشان داد، پودر SiC حاصل به صورت مزوحفره و با سطح ویژه حدود  $330\text{ m}^2/\text{g}$  می باشد. حضور پیک گرمازا در گراف DSC، نشان دهنده ی فرآیند خوداحتراق سنتز منیزوترمال SiC می باشد. همچنین نتایج نشان داد، کربن علاوه بر تشکیل فاز SiC می تواند در احیای سیلیکا نیز نقش داشته باشد.

## واژه های کلیدی:

کاربید سیلیسیم، مزوحفره، احیای منیزوترمال، پلیمریزاسیون درجا، نانو کامپوزیت.

## ۱- مقدمه

عنوان کاتالیزور ناهمگن مورد مصرف قرار می گیرد. بنابراین در سالیان اخیر سنتز SiC با سطح ویژه بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. از طرف دیگر استفاده از مزوحفره سیلیکاتی منظم با حفراتی با اندازه ی بزرگ (۲ تا ۵۰ نانومتر)، مساحت سطح و حجم بالا و با توزیع باریک اندازه حفره به عنوان پیش سازه، مسیری مطمئن برای تولید SiC متخلخل با مساحت سطح ویژه بالا می باشد [۱-۲]. در میان مزوحفره ها، MCM-48 دارای

هدایت حرارتی بالا، مقاومت در برابر اکسیداسیون، استحکام مکانیکی و بی اثر بودن شیمیایی کاربردهای مختلف را در زمینه های بیومتریال، دستگاه های نیمه رسانا در دمای بالا، کاتالیزورهایی با وزن سبک و استحکام بالا به آن ماده می دهد. به ویژه برای دیگر کاربردها، اگر بتوان این ماده را با مساحت سطح متوسط (۲۰ تا  $100\text{ m}^2/\text{g}$ ) و توزیع مناسب اندازه منافذ بدست آورد، انتخابی مطمئن برای موادی می باشند که به

یکنواخت کربن و سیلس در این روش، در طی فرآیند سنتز SiC، ساختار بهتر حفظ می شود. کلباسی و مصدق در سال ۲۰۱۱ سنتز نانوکامپوزیت MCM-48 / پلی (۴- وینیل پیریدین) را با استفاده از پلیمریزاسیون درجا مونومر های ۴- وینیل پیریدین در داخل حفرات MCM-48 انجام داده اند [۱۳].

در کار تحقیقاتی حاضر، فرآیند احیای منیزیوترمال برای سنتز مزوحفره SiC از پیش سازه نانوکامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید در محدوده دمای ۶۰۰-۵۵۰ °C (زیر نقطه ذوب منیزیم) گزارش شده است. سنتز نانوکامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید ناشی از پلیمریزاسیون درجای مونومر آلی اکریل آمید در حضور مزوحفره MCM-48 به روش سل-ژل صورت پذیرفت. مکانیزم سنتز مزوحفره SiC در طی فرآیند احیای منیزیوترمال مورد بحث قرار می گیرد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- سنتز مزوحفره MCM-48

۲/۴ گرم هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) در ۵۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر حل شد. به آن، ۵۰ میلی لیتر اتانول و ۱۲ میلی لیتر آمونیاک ۳۲٪ اضافه شد. محلول برای ۱۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۳/۴ گرم تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) اضافه و به مدت دو ساعت در دمای اتاق هم زده شد. بعد از صاف کردن و شستن با آب دو بار تقطیر، مواد حاصل در دمای اتاق خشک شد. سپس در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۵ ساعت کلسینه گردید.

### ۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید

۰/۵ گرم مزوحفره MCM-48 و ۰/۳۹۴۴ مونومر اکریل آمید و ۱۲ میلی لیتر تتراهدروفران در یک بالن ته گرد گذاشته شد. ۰/۴۰۳ گرم بنزوئیل پروکسید (۳٪ مولی) اضافه شد. مخلوط در حین همزدن تحت رفلاکس به مدت ۵ ساعت در دمای ۷۰ °C- ۶۵ حرارت داده شد. بعد از صاف کردن و شستن با تتراهدرافوران، پودر سفید رنگ حاصل در دمای اتاق خشک

حفراتی با نظم مکعبی و ساختار سه بعدی می باشد که مزیت بزرگی محسوب می شود. در واقع به علت ساختار سه بعدی حفرات این ماده، سطح درونی این ماده راحت تر در اختیار مولکول های میهمان قرار می گیرد و کم تر دچار گرفتگی حفرات می شود [۲-۳].

در حال حاضر روش های متعددی برای سنتز مزوحفره SiC از پیش سازه ی مزوحفره به کار می رود از جمله واکنش مستقیم سیلیکون با کربن مزوحفره در دماهای بالاتر از ۱۲۰۰ °C [۴-۵]، نفوذ پلیمر های preceramic (برای مثال پلی کریوسیلان ها) به مزوحفره سیلیکا و سپس پیرولیز به منظور سنتز مزوحفره SiC در محدوده دمای ۱۴۰۰-۱۰۰۰ °C [۶] و همچنین احیای کربوترمال سیلیکای مزوحفره در دمای حدود ۱۴۰۰ °C است [۷-۸]. در واقع به دلیل مشکل مربوط به کنترل رشد دقیق دانه ها و همچنین زینترینگ کاربید سیلیسیوم، ایجاد ساختار متخلخل از کریستال های SiC در دماهای بالا امری دشوار می باشد و در نتیجه ساختار های مزوحفره SiC نظم دار به خوبی شکل نمی گیرند [۹]. روشی دیگر برای سنتز مزوحفره SiC، تبدیل مستقیم نانوساختار های کامپوزیت SiO<sub>2</sub>/C به مواد SiC مربوطه بدون از دست دادن مورفولوژی ساختار آنها با استفاده از فرآیند احیای منیزیوترمال در دماهای پایین می باشد. در این روش احیای سیلیکا توسط منیزیم در دماهای کمتری صورت می گیرد [۱۰]. شی و همکاران، فرآیند احیای منیزیوترمال برای سنتز مواد SiC نانو ساختار با استفاده از نانوکامپوزیت سیلیکا / کربن به عنوان پیش سازه و Mg به عنوان عامل احیا کننده را در ۶۰۰-۹۰۰ °C گزارش کرده اند [۱۰]. ژائو و همکاران مزوحفره ی کاربید سیلیسیوم را از طریق احیای منیزیوترمال کامپوزیت SBA-15 / ساکاروز در دمای ۶۵۰ °C سنتز کرده اند [۹].

برای تهیه نانوکامپوزیت پلیمر / مزوحفره سیلیکاتی روش های مختلفی از جمله فرآیند سل-ژل، مخلوط سازی و پلیمریزاسیون درجا وجود دارد [۱۱-۱۲]. پلیمریزاسیون درجای مونومر در حضور حفرات مزوحفره روش بسیار مناسبی برای افزایش سطح تماس مزوحفره و کربن است. از طرف دیگر به دلیل توزیع

گردید.

### ۳-۲- سنتز $\beta$ -SiC

پودر نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید به منظور کربونیزه شدن در اتمسفر آرگون در دمای  $700^\circ\text{C}$  بانرخ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  و زمان نگهداری ماکزیم ۳ ساعت قرار گرفت. نانو کامپوزیت MCM-48/C ( $\text{SiO}_2/\text{C}$ ) حاصل با پودر منیزیم (با اندازه دانه ی کوچک تر از  $0.1\text{mm}$  و با فشار بخار  $0.0013\text{ hPa}$  در  $325^\circ\text{C}$ ) با نسبت مولی  $\text{SiO}_2:\text{Mg}=1:2$  مخلوط شده و سپس در اتمسفر آرگون در محدوده ی دمایی  $500-600^\circ\text{C}$  بانرخ گرمایش  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  و زمان نگهداری در درجه حرارت ماکزیم ۶ ساعت به منظور سنتز  $\beta$ -SiC قرار گرفت. سپس پودر حاصل به منظور زدایش فازهای نامطلوب در مخلوطی از ۱۰٪ وزنی HF و  $4\text{HNO}_3$  مولار به مدت ۵ ساعت در دمای اتاق تحت عملیات اسید شویی همزده شد. سپس جهت استحصال کاربید سیلیسیوم مزوحفره، مخلوط حاصل صاف گردیده و با آب دوبار تقطیر شسته شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید.

### ۴-۲- مشخصه یابی

پیش سازه ی نانو کامپوزیت و SiC به دست آمده در دمای پایین توسط پراش اشعه X (مدل Philips PW3040- لامپ مسی- طول موج  $1.5406\text{ \AA}$  - فیلتر نیکل)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (Zeiss(Germany) مدل EM10C)، ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن (BEL Japan, Inc مدل Belsorp)، گرما سنجی افتراقی (Bähr-Thermoanalyse GmbH, Hüllhorst Germany، مدل DSC302) و آنالیز توزین حرارتی (کیمیای صنعت آرا مدل TG401) مشخصه یابی شدند.

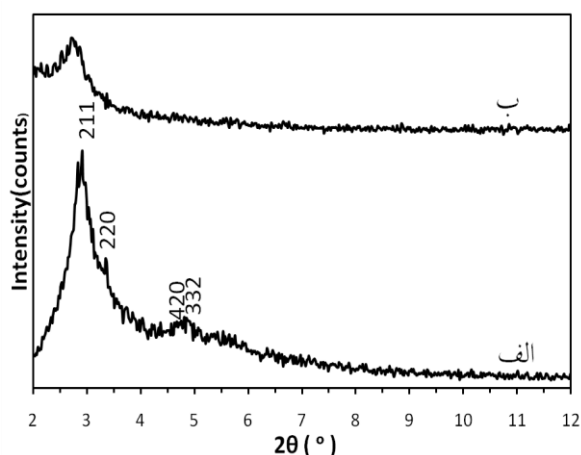
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- مشخصه یابی پیش سازه MCM-48 و نانو کامپوزیت

#### MCM-48 / پلی اکریل آمید

شکل ۱(الف) الگوی پراش اشعه X در زوایای کم از مزوحفره MCM-48 بعد از کلسیناسیون را نشان می دهد الگوی پراش

اشعه X از MCM-48 دارای دو پیک پراش مشخص مربوط به صفحات (۲۱۱) و (۲۲۰) در محدوده  $2\theta=3^\circ$  و مجموعه پیک های پراش مربوط به صفحات (۴۲۰) و (۳۳۲) و ... در محدوده  $2\theta=5^\circ$  می باشد. وجود دومین پیک پراش به صورت مجزا در حدود  $2\theta=3/5^\circ$  نشان دهنده ی نوع بسیار منظمی از مزوحفره MCM-48 است. در واقع می توان گفت الگوی پراش اشعه X پیک هایی را شامل می شود که می تواند به گروه فضایی Ia3d و ساختار مکعبی منظم نسبت داده شود [۱۴-۱۶]. شکل ۱(ب) الگوی پراش اشعه X در زوایای کم از نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید نشان می دهد. وجود یک پیک پراش قوی مربوط به صفحه (۲۱۱) در  $2\theta=3^\circ$  نشان دهنده این است که با پلیمریزاسیون اکریل آمید در حضور MCM-48، ساختار مزوحفره تا حد زیادی حفظ گردیده است. کاهش در شدت پیک های نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید می تواند به کاهش نظم ساختار نسبت به ساختار میزبان (MCM-48) نسبت داده شود [۱۳ و ۱۵].



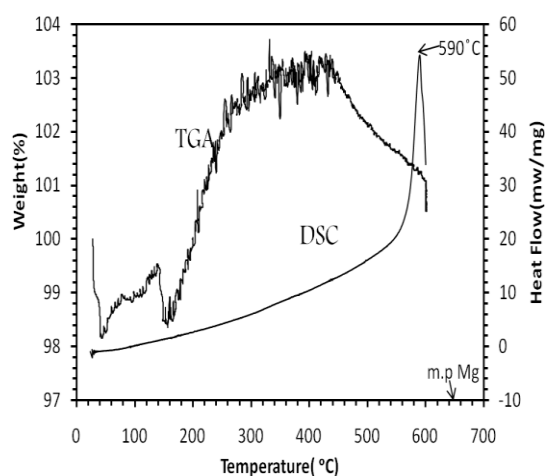
شکل ۱: الگوی پراش اشعه X در زوایای کم از (الف): MCM-48، (ب): نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید.

#### ۳-۲- مشخصه یابی مخلوط نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی

#### اکریل آمید کربونیزه شده و منیزیم

شکل ۲ منحنی های DSC-TGA مخلوط پودری نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید کربونیزه شده و منیزیم را نشان می

دهد با توجه به نمودار DSC پیک گرمایی در محدوده دمایی  $590^{\circ}\text{C}$  زیر نقطه ذوب منیزیم ( $650^{\circ}\text{C}$ ) مشاهده شد که نشان دهنده ی احیای سیلیکا توسط منیزیم است [۱۷]. در واقع در این محدوده ی دمایی برهمکنش شیمیایی در مخلوط اولیه و تشکیل فاز  $\beta\text{-SiC}$  شروع می شود با توجه به نمودار TGA در محدوده دمایی زیر  $150^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن حدود ۲٪ به دلیل خروج رطوبت از نمونه مشاهده شد. در محدوده دمایی  $300^{\circ}\text{C}$  -  $150^{\circ}\text{C}$  افزایش وزن حدود ۵٪ مشاهده شد که می توان به سطح ویژه بسیار بالای MCM-48 / پلی اکریل آمید کربونیزه شده نسبت داد که تمایل زیادی در جذب گاز آرگون موجود در محیط دستگاه TGA دارد. در محدوده دمایی  $300^{\circ}\text{C}$  -  $450^{\circ}\text{C}$  وزن ثابت می ماند که به دلیل پر شدن تمام حفرات نمونه از گاز آرگون است. همچنین در محدوده دمایی  $450^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن حدود ۳٪ به دلیل متلاشی شدن ساختار مزوحفره (آغاز برهمکنش های شیمیایی بین اجزا) می باشد. شروع متلاشی شدن ساختار به شروع واکنش احیا نسبت داده می شود. بنابراین علاوه بر متلاشی شدن ساختار و خروج گاز آرگون احتمال دیگر کاهش وزن در این دما، همان تصعید منیزیم است. در صورت تصعید منیزیم در چنین دمایی، احیا توسط منیزیم واکنش جامد-گاز است که سریع تر از واکنش جامد-جامد است [۱۷] که تشکیل فاز  $\beta\text{-SiC}$  در چنین دمایی وجود این احتمال را بسیار افزایش می دهد. اما با توجه به واکنش:

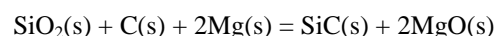


شکل (۲): منحنی های DSC-TG از مخلوط پودری نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید کربونیزه شده به همراه منیزیم با نسبت مولی  $\text{C}:\text{SiO}_2:\text{Mg}=2:1:2$  با نرخ گرمایش  $5^{\circ}\text{C}/\text{Min}$  تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  و سپس حرارت دهی در همان دما به مدت ۳۰ دقیقه در اتمسفر آرگون.

### ۳-۳- مشخصه یابی مزوحفره SiC

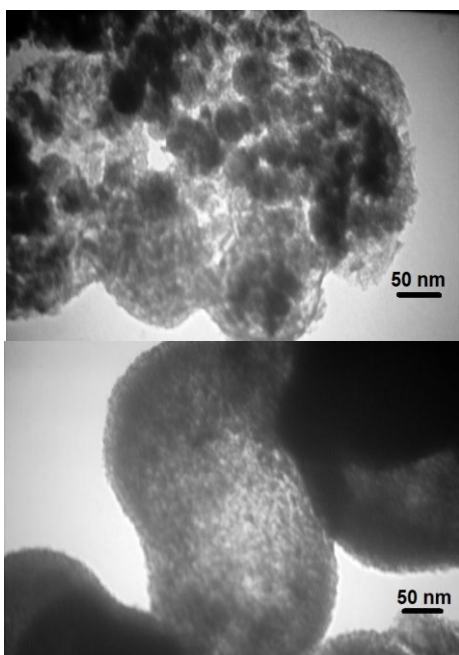
نانو کامپوزیت های MCM-48 / پلی اکریل آمید کربونیزه شده و منیزیم با نسبت های مولی مختلف ( $2:1:2$ ,  $5:1:2$ ,  $2:1:2$ )، ساعت حرارت دید. شکل ۳ (الف) الگوی پراش اشعه X از نمونه های سنتز شده در محدوده ی دمایی  $600^{\circ}\text{C}$  -  $550^{\circ}\text{C}$  برای ۶ اسید شویی را نشان می دهد. در هر سه نسبت مولی کربن، فاز  $\beta\text{-SiC}$  مشاهده شد. با افزایش کربن محتوا، فاصله موجود بین Mg و  $\text{SiO}_2$  افزایش یافت. در نتیجه شدت پیک پراش مربوط به

دهد با توجه به نمودار DSC پیک گرمایی در محدوده دمایی  $590^{\circ}\text{C}$  زیر نقطه ذوب منیزیم ( $650^{\circ}\text{C}$ ) مشاهده شد که نشان دهنده ی احیای سیلیکا توسط منیزیم است [۱۷]. در واقع در این محدوده ی دمایی برهمکنش شیمیایی در مخلوط اولیه و تشکیل فاز  $\beta\text{-SiC}$  شروع می شود با توجه به نمودار TGA در محدوده دمایی زیر  $150^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن حدود ۲٪ به دلیل خروج رطوبت از نمونه مشاهده شد. در محدوده دمایی  $300^{\circ}\text{C}$  -  $150^{\circ}\text{C}$  افزایش وزن حدود ۵٪ مشاهده شد که می توان به سطح ویژه بسیار بالای MCM-48 / پلی اکریل آمید کربونیزه شده نسبت داد که تمایل زیادی در جذب گاز آرگون موجود در محیط دستگاه TGA دارد. در محدوده دمایی  $300^{\circ}\text{C}$  -  $450^{\circ}\text{C}$  وزن ثابت می ماند که به دلیل پر شدن تمام حفرات نمونه از گاز آرگون است. همچنین در محدوده دمایی  $450^{\circ}\text{C}$  -  $600^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن حدود ۳٪ به دلیل متلاشی شدن ساختار مزوحفره (آغاز برهمکنش های شیمیایی بین اجزا) می باشد. شروع متلاشی شدن ساختار به شروع واکنش احیا نسبت داده می شود. بنابراین علاوه بر متلاشی شدن ساختار و خروج گاز آرگون احتمال دیگر کاهش وزن در این دما، همان تصعید منیزیم است. در صورت تصعید منیزیم در چنین دمایی، احیا توسط منیزیم واکنش جامد-گاز است که سریع تر از واکنش جامد-جامد است [۱۷] که تشکیل فاز  $\beta\text{-SiC}$  در چنین دمایی وجود این احتمال را بسیار افزایش می دهد. اما با توجه به واکنش:



[۹-۱۸] و در صورت تصعید منیزیم، برای کامل شدن واکنش احیا، مقدار منیزیم بایستی بیشتر از استوکیومتری باشد در حالی که نتایج XRD در شکل ۳ نشان داد با این که منیزیم به مقدار استوکیومتری انتخاب شده و سیلس با قیمانده ای وجود ندارد و احیا به طور کامل انجام شده است ولی با این وجود فاز  $\text{Mg}_2\text{Si}$  مشاهده شد که تشکیل این فاز ناشی از وجود منیزیم اضافی می باشد [۱۹]. از طرف دیگر با این که کربن بر اساس استوکیومتری انتخاب شده است وجود فاز Si در نسبت مولی

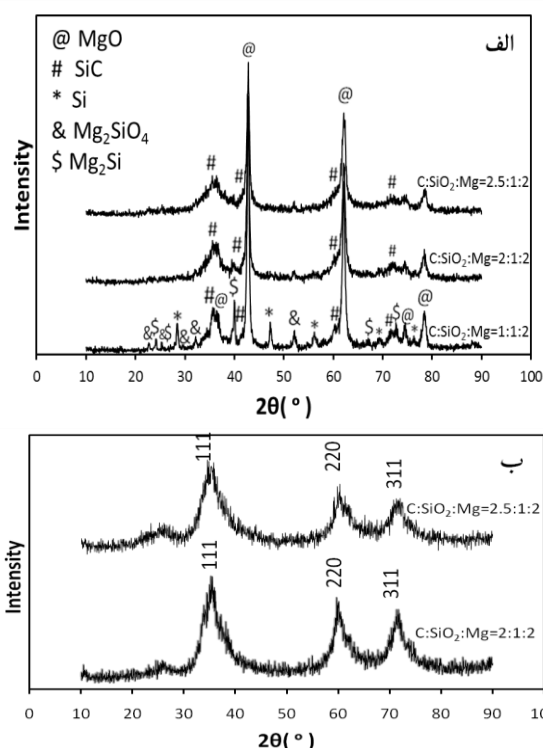
SiC با قطر متوسط حدود ۲۳۰ nm مشاهده شد. با استفاده از الگوی اشعه (شکل ۳ب)، متوسط اندازه کریستالیت های SiC از رابطه ی ویلیامسون - هال [۲۱] حدود ۱۸ نانومتر محاسبه شد. می توان دریافت که SiC حاصل دارای ساختار مشابه قالب مزوحفره ی MCM-48 می باشد. هرچند نظم مزوحفره های SiC در مقایسه با قالب مزوحفره سیلیکا ضعیف شد. دلیل احتمالی، فعال بودن مزوحفره سیلیکا هم به عنوان قالب و هم به عنوان واکنشگر در طول فرآیند سنتز است که منجر به فروریختن بخشی از اسکلت مزوحفره سیلیکا می شود [۹].



شکل (۴): تصاویر TEM از مزوحفره SiC سنتز شده در محدوده دمای °C ۵۵۰-۶۰۰

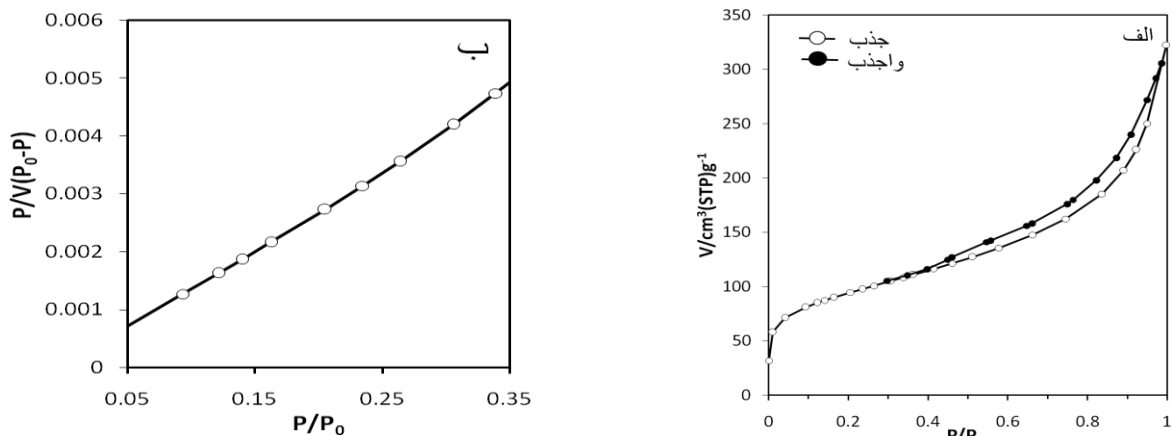
شکل ۵ (الف) و (ب)، ایزوترم جذب / واجذب نیتروژن و BET-Plot از نمونه ی SiC را نشان می دهد ایزوترم جذب / واجذب نیتروژن از نمونه ی SiC، منحنی نوع IV را نشان می دهد که اشاره به مزوحفره بودن آن دارد. همچنین حلقه ی هیستریزس مزوحفره SiC، منحنی نوع H3 را نشان می دهد. منحنی نوع H3 هیچ محدودیتی در جذب در فشار های بالای  $p/p_0$  را نشان نمی دهد [۲۲-۲۳]. در جدول ۱ اطلاعات حاصل از BET-Plot در نمونه ی SiC آورده شده است. SiC سنتز شده دارای سطح ویژه حدود  $330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  می باشد.

فاز  $\beta$ -SiC کاهش یافت. در الگوی پراش اشعه X نمونه سنتز شده با نسبت مولی  $\text{C}:\text{SiO}_2:\text{Mg} = 1:1:2$ ، پیک پراش نسبتا شدید  $\text{Mg}_2\text{Si}$  و Si مشاهده شد. همانطور که در منحنی های DSC-TGA مورد بررسی قرار گرفت کربن علاوه بر تشکیل فاز کاربید سیلیسیم می تواند در احیای فاز سیلیکا نیز نقش داشته باشد. با افزایش نسبت مولی  $\text{C}:\text{SiO}_2$ ، پیک پراش  $\text{Si}$ ،  $\text{Mg}_2\text{Si}$  و  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  به تدریج ضعیف و ناپدید شد. شکل ۳ (ب) الگوی پراش اشعه X از نمونه های سنتز شده در محدوده ی دمایی ۵۵۰-۶۰۰ °C بعد از اسید شویی را نشان می دهد. الگوی پراش اشعه X، پیک های مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۱) از  $\beta$ -SiC مکعبی را نشان می دهد. در الگوی پراش، هیچ پیک پراشی از فاز های  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ،  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ، کربن و سیلیکا مشاهده نشد.



شکل (۳): الگوی پراش اشعه X از مزوحفره  $\beta$ -SiC سنتز شده در محدوده ی دمایی °C ۵۵۰-۶۰۰: (الف) قبل از اسید شویی، (ب) بعد از اسید شویی.

شکل ۴ تصویر تهیه شده توسط TEM از مزوحفره SiC سنتز شده در محدوده دمای ۵۵۰-۶۰۰ °C را نشان می دهد. ذرات

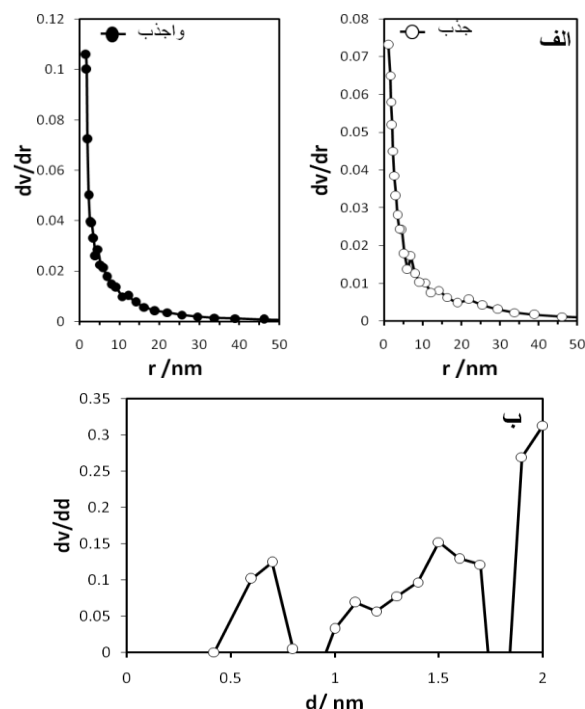


شکل (۵): (الف): ایزوترم جذب/واجذب نیتروژن از نمونه ی SiC، (ب): BET-Plot از نمونه ی SiC.

جدول (۱): اطلاعات حاصل از BET-Plot از نمونه ی SiC.

BET-Plot					نمونه
p/p <sub>0</sub> = ۰/۰۵ - ۰/۳۵					
متوسط قطر حفرات nm	حجم کلی حفرات (P/P <sub>0</sub> = ۰/۹۹) cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	مساحت سطح ویژه BET (a <sub>S,BET</sub> ) m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	حجم گاز جذب شده در تک لایه (V <sub>m</sub> ) cm <sup>3</sup> (STP) g <sup>-1</sup>	ضریب ثابت (C)	SiC
۵/۸۰۵۸	۰/۴۸۰۹	۳۳۱/۲۹	۷۶/۱۱۶	۲۸۹/۳۶	

شکل ۶ منحنی توزیع اندازه حفره از نمونه ی SiC در (الف) و (ب) BJH-Plot و MP-plot را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد SiC سنتز شده دارای توزیع اندازه ی حفره ی بسیار باریک در حدود ۲ nm می باشد. در جدول ۲ اطلاعات حاصل از BJH-Plot و در جدول ۳ اطلاعات حاصل از MP-plot در نمونه حاوی SiC آورده شده است.



شکل (۶): (الف): BJH-Plot از نمونه ی SiC در (الف): BJH-Plot و (ب): MP-Plot از نمونه ی SiC.

جدول (۲): اطلاعات حاصل از BJH-Plot در نمونه ی SiC.

BJH-Plot				نمونه
BJH > ۲nm		BJH > ۲ nm		
وا جذب		جذب		
حجم مزوحفره cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	مساحت سطح مزوحفره m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	حجم مزوحفره cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	مساحت سطح مزوحفره m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	SiC
۰/۳۸۱۹	۱۶۴/۷۳	۰/۴۱۵۰	۲۰۹/۳۷	

عمل مویینگی پوشش می دهد. از این رو با ذوب شدن سیلیکون، نفوذ کربن و Si سریع است. سپس واکنش سیلیکون با کربن (واکنش مایع- جامد) برای شکل گیری SiC مطابق رابطه (۲) انجام می شود. بنابراین می توان باور داشت که SiC و MgO به طور همزمان سنتز می شود [۱۸ و ۲۰].

حضور  $Mg_2SiO_4$  می تواند به دلیل واکنش های ناقص در فرآیند های سریع احتراقی باشد [۱۸]. همچنین  $Mg_2Si$  توسط مازاد قابل توجهی از منیزیوم موجود برای واکنش، شکل گرفته می شود [۱۹]. دمای شروع واکنش توسط اندازه Mg احیا کننده تحت تاثیر قرار می گیرد. از آنجا که فشار بخار Mg بالاست تعجب آور نیست که Mg ریز دانه، واکنش را زیر نقطه ذوب آغاز کند. همچنین میزان کربن مورد استفاده، دمای شروع واکنش را تحت تاثیر قرار می دهد. از آن جایی که کربن، آغاز گر واکنش نمی باشد و در اوایل به عنوان ماده ی پرکننده عمل می نماید و فاصله موجود بین Mg و  $SiO_2$  را افزایش می دهد. بنابراین با افزایش کربن محتوا، دمای شروع واکنش افزایش می یابد.

#### ۴- نتیجه گیری

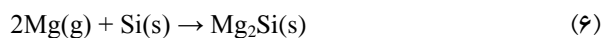
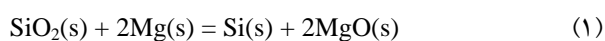
کاربرد سیلیسیم ( $\beta$ -SiC) مزوحفره با سطح ویژه بالا از پیش سازه نانو کامپوزیت MCM-48 / پلی اکریل آمید، در محدوده ی دمایی  $550-600^\circ C$  (زیر نقطه ذوب منیزیوم) با استفاده از فرآیند احیای منیزیوترمال نانو کامپوزیت MCM-48/C ( $SiO_2/C$ ) سنتز شد. تصاویر TEM از SiC سنتز شده نشان داد SiC حاصل دارای ساختار مشابه قالب مزوحفره ی MCM-48 می باشد و نمودار هم دمای جذب و واجذب نیتروژن اشاره به مزوحفره بودن نمونه SiC سنتز شده دارد. کاهش دمای سنتز با استفاده از فرآیند منیزیوترمال نقش اساسی در حفظ ساختار SiC دارد. نتایج بررسی های DSC-TGA نشان داد احیای سیلیکا توسط منیزیوم، آغازگر واکنش می باشد و حضور پیک گرمازا در گراف DSC نشان دهنده ی فرآیند خود احتراق سنتز منیزیوترمال کاربرد سیلیسیم می باشد که نقش اساسی در تشکیل

جدول (۳): اطلاعات حاصل از MP-Plot در نمونه ی SiC.

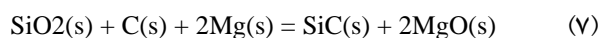
MP-Plot				نمونه
MP = ۰.۴۲ - ۲ nm				
حجم میکرو حفره $cm^3 g^{-1}$	مساحت سطح کل حفرات $m^2 g^{-1}$	مساحت سطح میکرو حفره $m^2 g^{-1}$	مساحت سطح مزوحفره $m^2 g^{-1}$	
۰/۱۲۹۶	۳۵۳/۸۵	۲۰۶/۹۶	۱۵۱/۸۹	SiC

#### ۳-۴- مکانیزم پیشنهادی در سنتز SiC با استفاده از فرآیند احیای منیزیوترمال

در طی فرآیند سنتز، مخلوط  $SiO_2$ ، Mg و C ممکن است، فعل و انفعال داخلی داشته باشند. واکنش های شیمیایی واسطه به صورت زیر می تواند بیان گردد [۱۸ و ۲۰].



واکنش شیمیایی کلی به صورت زیر بیان می شود:



با توجه به منحنی های DSC-TGA پودر منیزیوم در نزدیک دمای  $450^\circ C$  تصعید می شود. سیلیکا و کربن توسط منیزیوم احاطه می شوند. به علت اینکه واکنش (۱) در میان واکنش های دیگر کمترین انرژی آزاد گیس را دارد ابتدا سیلیکا مطابق رابطه (۱) توسط منیزیوم احیا می شود که به همراه تشکیل MgO با آزاد شدن گرمای زیادی است. Si به دست آمده در اثر گرمای آزاد شده واکنش، ذوب شده و سیلیکون ذوب شده، کربن را توسط

- pp. 207–212, 2003.
- [8] Z.X. Yang, Y.D. Xia & R.Mokaya, "High surface area silicon carbide whiskers and nanotubes nanocast using mesoporous silica", *Chemistry of Materials*, Vol. 16, pp. 3877-3884, 2004.
- [9] B. Zhao, H. Zhang, H. Tao, Z. Tan, Zh. Jiao & M. Wu, "Low temperature synthesis of mesoporous silicon carbide via magnesiothermic reduction", *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 1552–1555, 2011.
- [10] Y. Shi, F. Zhang, Y.S. Hu, X. Sun, Y. Zhang, H. I. Lee, L. D. Chen & G. Stucky, "Low-Temperature Pseudomorphic Transformation of Ordered Hierarchical Macro-mesoporous SiO<sub>2</sub>/C Nanocomposite to SiC via Magnesiothermic Reduction", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, pp. 5552–5553, 2010.
- [11] N. Hüsing, U. Schubert, "Porous Inorganic-Organic Hybrid Materials", *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 4, pp. 86-121, 2003.
- [12] L. Wei, N. Hu & Y. Zhang, "Synthesis of Polymer-Mesoporous Silica Nanocomposites", *Materials*, Vol. 3, pp. 4066-4079, 2010.
- [13] R. JavadKalbasi, N. Mosaddegh, "Synthesis and characterization of Poly(4-vinylpyridine) / MCM-48 catalyst for one-pot synthesis of substituted 4H-chromenes", *catalysis communications*, Vol. 12, pp. 1231-1237, 2011.
- [14] S.E. Dapurkar, S.K. Badamali & Selvam P., "Nanosized metal oxides in the mesopores of MCM-41 and MCM-48 silicates", *Catalysis Today*, Vol. 68, pp. 63-68, 2001.
- [15] A.M. Doyle, E. Ahmed & B.K. Hodnett, "The evolution of phases during the synthesis of the organically modified catalyst support MCM-48", *Catalysis Today*, Vol. 116, pp. 50-55, 2006.
- [16] K. Wang, Y. Lin, M.A. Morris & J. D. Holmes, "Preparation of MCM-48 materials with enhanced hydrothermal stability", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 16, pp. 4051-4057, 2006.
- [17] H.D. Banerjee, S. Sen, "Investigation on the Production of Silicon from Rice Husks by the Magnesium method", *Materials Science and Engineering*, Vol. 52, pp. 173-179, 1982.
- فاز  $\beta$ -SiC ایفا می کند. نتایج بررسی های DSC-TGA و وجود فاز نامطلوب Mg<sub>2</sub>Si در نتایج XRD و کاهش حدود ۱۰ درصدی وزن نمونه ها بعد از عملیات حرارتی، احتمال شرکت کربن فعال پلیمری در کنار منیزیم در احیای سیلیکا را نشان داد. نتایج بررسی های XRD برای نسبت های مختلف کربن نشان داد با افزایش کربن محتوا، فاصله موجود بین Mg و SiO<sub>2</sub> افزایش یافت و در نتیجه شدت پیک پراش مربوط به فاز  $\beta$ -SiC کاهش یافت.
- ### ۵- مراجع
- [1] J. Parmentier, J. Patarin, J. Dentzer & C. V.Guterl, "Formation of SiC via carbothermal reduction of a carbon-containing mesoporous MCM-48 silica phase: a new route to produce high surface area SiC", *Ceramics International*, Vol. 28, pp. 1-7, 2002.
- [2] J. C. Vartuli, W.J. Roth, J.S. Beck, S.B. McCullen & C.T. Kresge, "The synthesis and properties of M41S and related mesoporous materials", *Molecular Sieves-Science and Technology*, Vol. 1, pp.97-119, 1998.
- [3] R. Köhn, M. Fröba, "Nanoparticles of 3d transition metal oxides in mesoporous MCM-48 silica host structures: Synthesis and characterization", *Catalysis Today*, Vol.68, pp.227-226, 2001.
- [4] Zh. Liu, W. Shen, W. Bu, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, L. Li, J.Shi & S.Tan, "Low- temperature formation of nanocrystalline  $\beta$ -SiC with high surface area and mesoporosity via reaction of mesoporous carbon and silicon powder", *Microporous Mesoporous Mater*, Vol.82, pp. 137–145, 2005.
- [5] Y. Shi, Y. Wan & D. Zhao, "Ordered mesoporous non-oxide materials", *Chemical Society Review*, Vol. 40, pp. 3854–3878, 2011.
- [6] Y.F. Shi, Y. Meng, D.H. Chen, S.J. Cheng, P. Chen, T.F. Yang, Y. Wan & D.Y. Zhao, "Highly ordered mesoporous silicon carbide ceramics with large surface areas and high stability", *Advanced Functional Materials*, Vol. 16, pp. 561-567, 2006.
- [7] G.Q. Jin, X.Y. Guo, "Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 60,



- [21] G. K. Williamson, W. H. Hall, "X-ray line broadening from fided Aluminium and Wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [22] K. Kaneko, "Determination of pore size and pore size distribution1. Adsorbents and catalysts", *Journal of Membrane Science*, Vol. 96, pp. 59-89, 1994.
- [23] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol & T. Siemieniewska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 54, pp. 2201-2218, 1982.
- [18] S. Niyomwas, "In Situ Synthesis of Silicon-Silicon Carbide Composites from SiO<sub>2</sub>-C-Mg System via Self-Propagating High Temperature Synthesis", *Properties and Applications of Silicon Carbide*, InTech, chapter. 18, pp. 411-425, 2011.
- [19] W. Chen, Z. Fan, A. Dhanabalan, Ch. Chen & Ch. Wang, "Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, pp. 1055-1059, 2011.
- [20] S. Niyomwas, "The effect of carbon mole ratio on the fabrication of silicon carbide from SiO<sub>2</sub>-C-Mg system via self-propagating high temperature synthesis", *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, Vol. 30, pp. 227-231, 2008.

## ۶- پی نوشت

- 
- [1] Mesoporous