

## بررسی و مقایسه نقش مزوپور کربنی CMK-1 و کربن سیاه بر سنتز کاربید بور نانو ساختار توسط فرآیند احیاء منیزوترمال

پریناز امین<sup>۱\*</sup>، امیر عباس نوربخش<sup>۲</sup>، رضا ابراهیمی کهریز سنگی<sup>۳</sup>

### چکیده

در این مقاله، کاربید بور با استفاده از دو نوع کربن (مزوپور کربنی CMK-1 و کربن سیاه)، اکسید بور و فرآیند احیاء منیزوترمال سنتز شد. نقش نوع کربن بر روی تشکیل کاربید بور مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، ابتدا مزوپور کربنی CMK-1 با استفاده از روش قالب‌گیری توسط پیش‌ساز سیلیکاتی MCM-48 سنتز گردید و در ادامه با بهره‌گیری از فرآیند منیزوترمال، نمونه‌ها با نسبت وزنی ۱۲:۱/۵:۱۱ در محدوده دمایی  $750^{\circ}\text{C}$ – $700^{\circ}\text{C}$ ، با استفاده از مزوپور کربنی CMK-1 و کربن سیاه سنتز شد. برای جدایش ناخالصی‌های فلزی و غیر فلزی از روش اسید شویی توسط محلول اسید کلریدریک ۲ مولار استفاده شد. جهت شاخصه‌یابی پودر پیش‌ساز و کاربید بور حاصل از آنالیزهای BET، XRD، SC-TGA به همراه بررسی‌های ریز ساختار توسط TEM، استفاده گردید. نتایج نشان داد، میزان سطح تماس مزوپور کربنی CMK-1 ( $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) (۶۵۹) نقش اساسی در تسهیل سنتز کاربید بور داشته است.

واژه‌های کلیدی: کاربید بور، کربن سیاه، مزوپور کربنی CMK-1، منیزوترمال

<sup>۱</sup> - دانشجو کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

<sup>۲</sup> - استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

<sup>۳</sup> - دانشیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

\* - نویسنده مسوول مقاله: parinazamin67@yahoo.com

## پیشگفتار

امروزه مواد متخلخل در حوزه‌های مختلفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. مواد غربال ملکولی با اسکلت کربنی دسته جدیدی از ترکیبات هستند که با مساحت سطح بالا و منافذ فوق العاده حجیم در کاربردهای کاتالیستی و جاذب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۱]. پس از سنتز موفقیت آمیز الگوهای غربال ملکولی بر پایه سیلیکا و پیشرفت‌های علمی و سلسله وار آن در کاربردهای مختلف، برای اولین بار در سال ۱۹۹۹ ریو و همکارانش با استفاده از مواد سیلیکاتی منظم به عنوان قالب در سنتز ترکیب‌های غربال ملکولی بر پایه کربن طبق روش نانوقالب<sup>۱</sup> روشی جدید را ارائه کردند [۲].

در این روش، از مواد منظم مانند: ژئولیت‌ها، SBA-15، KIT-5 و MCM-48 به عنوان قالب برای تولید مواد غربال ملکولی کربنی استفاده می‌شود. یک عضو از مجموعه مواد کربنی مزوپور<sup>۲</sup> که، CMK-1 نامیده می‌شود، با استفاده از ساکروز به عنوان منبع کربنی و در درون قالب مزوپور سیلیسی<sup>۳</sup> MCM-48 در نقش الگو، سنتز می‌شود. در دهه اخیر نانو قالب‌ها نقش بسیار مؤثری در سنتز مواد غیر اکسیدی داشته‌اند [۳].

در گروه مواد غیر فلزی و غیر آلی به عبارتی سرامیک‌ها، کاربید بور جایگاه بسیار ویژه‌ای دارد. کاربید بور ماده‌ای مناسب، برای بسیاری از کاربردها با عملکرد بالا می‌باشد. این امر به دلیل سختی بالا (۲۹/۱ GPa)، چگالی پائین ( $۲/۵۲ \text{ gr/cm}^3$ )، نقطه ذوب بالا ( $۲۴۵۰^\circ\text{C}$ )، مدول الاستیکی بالا (۴۴۸ GPa)، خنثی بودن از نظر شیمیایی، جذب نوترون بالا و خواص عالی ترمو الکتریکی می‌باشد. کاربید بور دارای دیر گدازی بالا بوده و چون پیوند کوالانت قوی دارد از لحاظ شیمیایی به میزان زیادی خنثی می‌باشد و معمولاً یک تمایل کلی به تجزیه شدن در حین ذوب از خود نشان می‌دهد، لذا فرآیندهای حرارتی در دمای بالا جهت سنتز این ماده صنعتی توصیه نمی‌گردد [۴-۵].

اخیراً با پیشرفت‌های صورت پذیرفته در دنیای صنعت و در مقیاس آزمایشگاهی روش‌های گوناگونی برای سنتز کاربید بور مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از روش‌های سنتز کاربید بور روش کربوترمال است که از طریق واکنش مستقیم اکسید بور و کربن تولید می‌شود. این واکنش شدیداً گرماگیر است و دمای تولید کاربید بور حدود  $۱۵۰۰^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد بوده و لذا تهیه پودر کاربید بور نانو سایز را به دلیل زینترینگ، محدود می‌سازد. به دلیل دمای بالا، کریستال‌های  $\text{CB}_4$  تمایل بیش‌تری به رشد داشته و نهایتاً به صورت ساختارهایی با مورفولوژی‌های مختلف شکل می‌گیرند. هم‌چنین تأمین دمای بسیار بالا پرهزینه بوده و مستلزم صرف انرژی است [۶].

محققین جهت کاهش دمای فرایند کربوترمال و سنتز انواع کاربیدها از پودرهای فلزی احیاء کننده همچون منیزیم استفاده کرده‌اند، که در مراجع به فرایند منیزیوترمال معروف می‌باشد. در این روش تولید، پودرهای کاربید بور به وسیله احیاء منیزیوترمال اکسید بور در حضور کربن تولید می‌شوند. این واکنش شدیداً گرما زا است و به وسیله واکنش خود اشتعال درجه حرارت بالا<sup>۴</sup> (SHS) انجام می‌شود [۷].

گری<sup>۵</sup> فرآیند تولید پودرهای کاربید بور توسط روش احیای منیزیوترمیک  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  قلیایی در حضور کربن در محدوده دمایی  $۱۷۰۰-۱۶۵۰^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد را مورد بررسی قرار داد [۸]. تشکیل پودر بسیار ریز  $\text{B}_4\text{C}$  از مخلوط استوکیومتری اسید بوریک، منیزیم و کربن توسط سنتز دما بالای خود پیشرونده (SHS) توسط ژنگ<sup>۶</sup> و همکاران مورد مطالعه قرار گرفته‌است [۹]. برجمن<sup>۷</sup> و همکاران اخیراً سنتز پودر کاربید بور توسط احیای کلسیوترمیک بوراکس ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) و  $\text{B}_2\text{O}_3$  در حضور کربن در دمای  $۱۰۰۰^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر آرگون را مورد مطالعه قرار دادند [۱۰].

در کار تحقیقاتی حاضر، سنتز کاربید بور با استفاده از مزوپور کربنی CMK-1، کربن سیاه و  $\text{B}_2\text{O}_3$  در حضور منیزیم، با نسبت وزنی  $۱۲:۱/۵:۱۱$   $\text{C:MgB}_2\text{O}_2$  در

<sup>4</sup> - self-propagating high temperature synthesis

<sup>5</sup> - Gray

<sup>6</sup> - Zhang

<sup>7</sup> - Berchmans

<sup>1</sup> - Nanocasting Method

<sup>2</sup> - Mesoporous Carbon

<sup>3</sup> - Mesoporous Silicate

### سنتر کاربید بور

به منظور سنتز کاربید بور، مخلوطی از اکسید بور، منیزیم و مزوپور کربنی CMK-1 به وزن کلی ۵/۹ گرم با نسبت استوکیومتری انتخاب شد. با بهره گیری از فرآیند منیزیوترمال، ذرات بسیار ریز کاربید بور از احیاء اکسید بور با مزوپور کربنی CMK-1 و منیزیم در کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگون، در دمای °C ۷۵۰-۷۰۰ تولید شد. نتایج پراش اشعه ایکس، نشان دهنده وجود فازهای کاربید بور و اکسید منیزیم در پودر بدست آمده بعد از فرآیند پخت بود. لذا برای دستیابی به پودر با خلوص بالای کاربید بور، محصول توسط آب داغ شسته شد. این کار برای جدایش کامل اکسید بور از محصول انجام شد. در مرحله بعدی برای جدایش ناخالصی‌های فلزی و غیر فلزی از روش اسید شویی استفاده گردید.

به منظور بررسی نقش نوع کربن بر روی تشکیل کاربید بور یک نمونه با استفاده از اکسید بور، منیزیم و کربن سیاه به وزن کلی ۵/۹ گرم با نسبت استوکیومتری انتخاب شد. این نمونه با بهره گیری از فرآیند منیزیوترمال، در کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگون، در دمای °C ۷۵۰-۷۰۰ تولید شد. در الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه فاز کاربید بور قابل مشاهده نیست. عدم تشکیل کاربید بور در قسمت نتایج توضیح داده شد.

مشخصات نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ نشان داده شده است.

ساختار فازی پودرهای سنتز شده پس از عملیات حرارتی به کمک تکنیک پراش پرتو ایکس (XRD) تحت زاویه کم و تحت زاویه زیاد بررسی شد. الگوهای پراش پرتو تحت زاویه کم و تحت زاویه زیاد، توسط دستگاه پراش پرتو ایکس Bruker تحت ولتاژ ۴۰ kv و جریان ۴۰ mA ۲۰ صورت گرفت. در تمام آزمایش‌ها از اشعه ایکس  $\text{Cu K}\alpha$  با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  استفاده شد. بررسی رفتار حرارتی توسط دستگاه طیف سنجی افتراقی - توزین حرارتی (DSC-TG)، مدل SDTQ600 انجام شد. سطح ویژه پودرهای سنتز شده توسط دستگاه Micromeritics Flow 2300 اندازه گیری شد. به منظور بررسی ریز ساختار، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Jeol model jem 2011 استفاده شد.

اتم‌سفر آرگون و در محدوده دمایی °C ۷۵۰-۷۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد، میزان سطح تماس مزوپور کربنی CMK-1 ( $659 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ ) نقش اساسی در تسهیل سنتز کاربید بور داشته است.

### مواد و روش ها

#### آماده سازی قالب MCM-48

ابتدا ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) در ۵۰ میلی لیتر آب دو بار تقطیر حل شد. سپس اتانول (۰/۸۷ مول)، آمونیوم هیدروکسید (۳۲ درصد وزنی، ۰/۲۰ میلی مول) و تترائیل ارتو سیلیکات به محلول اضافه گردید. مخلوط به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. رسوب تشکیل شده فیلتر و با آب دوبار تقطیر شستشو داده شده و به منظور جدا شدن مولکول‌های آلی قالب دهنده (CTAB) عمل کلسینه شدن در دمای °C ۵۵۰ به مدت ۶ ساعت انجام گرفت [۱۱].

#### سنتر CMK-1 با استفاده از ساکروز

برای تهیه مزوپور مورد نظر ابتدا ۱ گرم MCM-48 وزن و به داخل بشر منتقل گردید سپس به آن، محلول حاوی آب دو بار تقطیر، ۱/۲۵ گرم ساکروز و سولفوریک اسید (۱/۴ میلی مول، ۰/۹۸٪) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط بر روی همزن گذاشته شد تا مخلوط کاملاً یکنواخت شود. این مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای °C ۱۰۰ داخل خشک کن قرار داده شد. سپس دما به °C ۱۶۰ رسانده شد و مجدداً به مدت ۶ ساعت در این دما قرار گرفت. برای پلیمریزه شدن بهتر ساکروز در حفرات MCM-48، عملیات فوق در دو مرحله انجام شد. کامپوزیت سیلیکا-کربن به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای °C ۹۰۰ تحت گاز نیتروژن قرار گرفت تا کربونیزه شود. سپس در مرحله آخر برای انحلال قالب (MCM-48)، جامد سیاه رنگ حاصل به مدت ۵ ساعت با محلول سود یک مولار (با نسبت حجمی ۵۰٪:۵۰٪ آب- اتانول) در شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس مخلوط توسط قیف بوختر صاف گردید و جامد باقی مانده با مقدار زیادی اتانول و آب دوبار تقطیر شستشو داده شد [۱۲].

جدول ۱- مشخصات نمونه های تهیه شده

ردیف	کد نمونه	ترکیب شیمیایی	نسبت وزنی	دمای پخت °C	نوع کربن
۱	HBM-1.5	C:MgB <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱۱:۱.۵:۱۲	۷۵۰	CMK-1
۲	HBM*-1.5	C:MgB <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱۱:۱.۵:۱۲	۷۵۰	Carbon black

L: low temperature  
H:high temperature

B: boron carbide  
M: magnesium

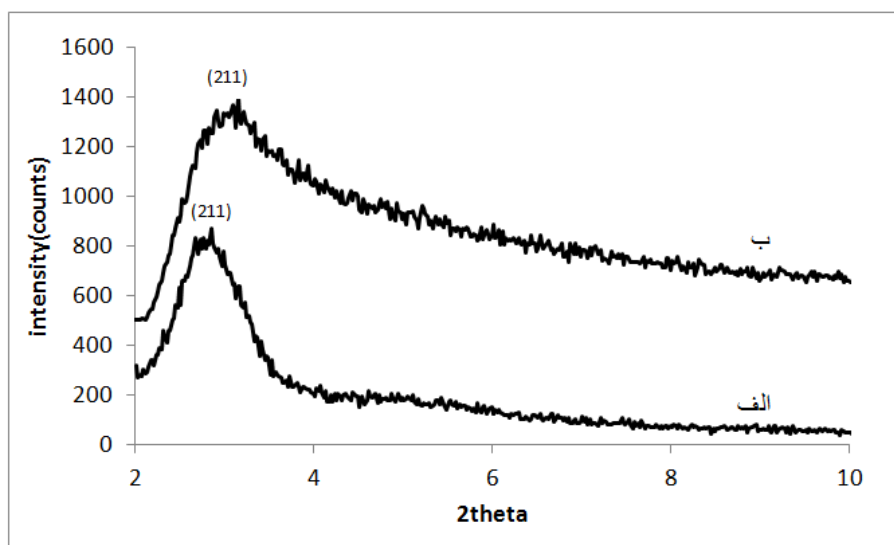
(۲۱۱) است و بیانگر تطابق ساختار با الگوی سه بعدی مکعبی می باشد.

شکل ۱ (ب) الگوی پراش اشعه ایکس در زاویه کم از مزوپور کربنی CMK-1 را نشان می دهد. وجود یک پیک، مربوط به صفحه (۲۱۱) در  $2\theta = 3^\circ$  نشان دهنده این است که با پلیمریزه شدن ساکاروز در حضور MCM-48، ساختار مزوپور تا حد زیادی حفظ گردیده است. کاهش در شدت پیک مزوپور کربنی CMK-1 می تواند به کاهش نظم ساختار نسبت به ساختار میزبان (MCM-48) نسبت داده شود.

## نتایج و بحث

### بررسی الگوی پراش اشعه ایکس در زاویه کم از مزوپور سیلیکاتی MCM-48 و مزوپور کربنی CMK-1

الگوی پراش اشعه ایکس نمونه مزوپور سیلیکاتی MCM-48 و مزوپور کربنی CMK-1 در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۱ (الف) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه مزوپور سیلیکاتی، یک پیک قوی در محدوده  $2\theta = 3^\circ$  مشاهده می شود که مربوط به صفحه



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس در زاویه کم: (الف) مزوپور سیلیکاتی MCM-48 و (ب) مزوپور کربنی CMK-1.

نتیجه گرفت که کپی برداری از قالب مزوپور MCM-48 با موفقیت صورت گرفته و ساختار تا حد زیادی حفظ شده است.

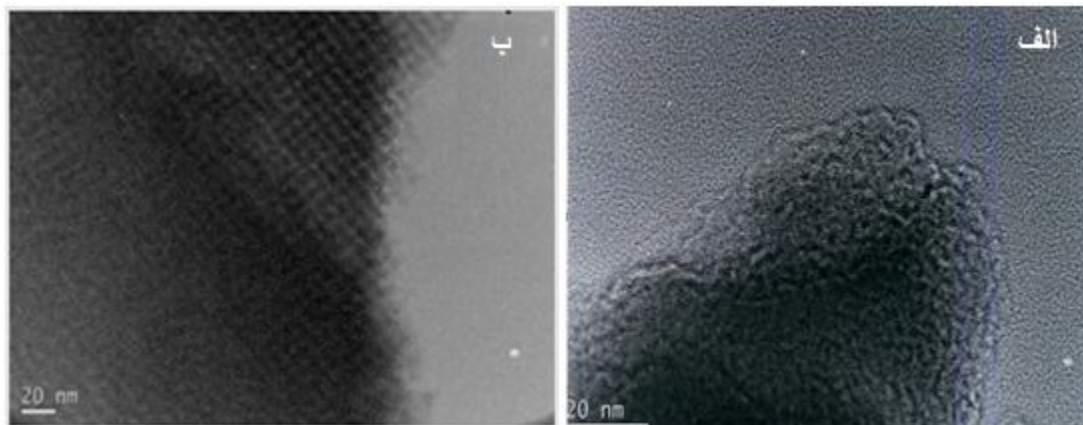
نتایج حاصل از سطح ویژه برای مزوپور کربنی CMK-1 و کربن سیاه در جدول ۲ نشان داده شده است.

### بررسی ریز ساختار مزوپور MCM-48 و CMK-1

نتایج بررسی های ریز ساختاری از پودر MCM-48 و CMK-1 در شکل ۲ نمایش داده شده است. همان گونه که ملاحظه می گردد ساختار متخلخل با قطر حفره ۳-۴ نانومتر قابل مشاهده می باشد. با مقایسه دو شکل می توان

جدول ۲- سطح ویژه مزوپور کربنی CMK-1 و کربن سیاه.

ترکیب	مساحت سطح BET ( $\text{g/m}^2$ )
CMK-1	۶۵۹
Carbon black	۲۰



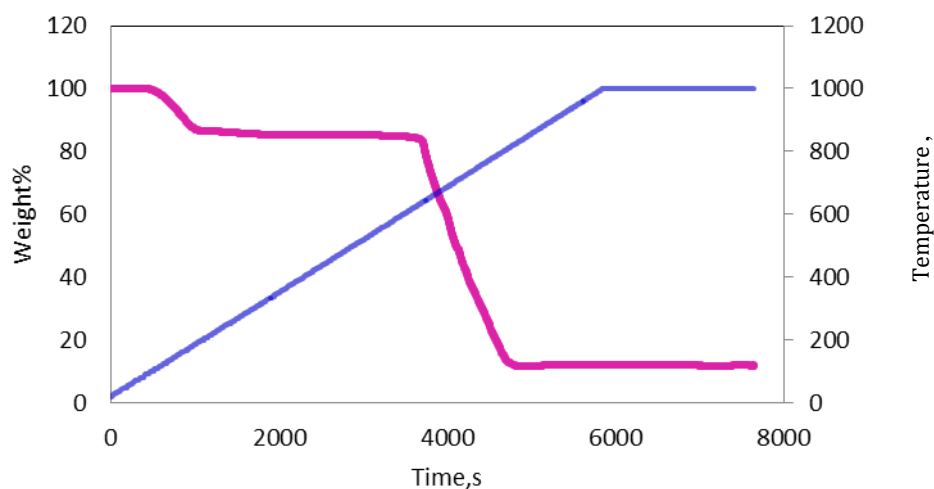
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): (الف) مزوپور سیلیکاتی MCM-48 (ب) مزوپور کربنی CMK-1.

در محدوده دمایی  $800-600^\circ\text{C}$  کاهش وزن حدود ۹۰ درصد به دلیل سوختن کربن می باشد. بنابراین می-توان نتیجه گرفت ۹۰ درصد ساختار شامل کربن و ۱۰ درصد باقی مانده، سیلیس موجود در ساختار می باشد. لذا در فرآیند تشکیل کاربرد بور مقدار بالاتر کربن نسبت به مقدار استوکیومتری می باید در نظر گرفته شود. بنابراین در ادامه، نمونه‌ها با نسبت وزنی ۱۲:۱/۵:۱۱  $\text{C:MgB}_2\text{O}_2$  انتخاب شد.

### بررسی نمودار تجزیه حرارتی مزوپور کربنی

CMK-1

شکل ۳ منحنی TGA، مزوپور کربنی CMK-1 تحت اتمسفر اکسیژن را نشان می دهد. همان گونه که در شکل مشاهده می گردد، CMK-1 در محدوده دمایی بین  $200-100^\circ\text{C}$  کاهش وزنی در حدود ۱۰٪ دارد، که مربوط به از دست دادن ملکول های آب داخل حفرات و سطح CMK-1 است.



شکل ۳- منحنی TGA، مزوپور کربنی CMK-1.

### بررسی منحنی های DSC-TGA

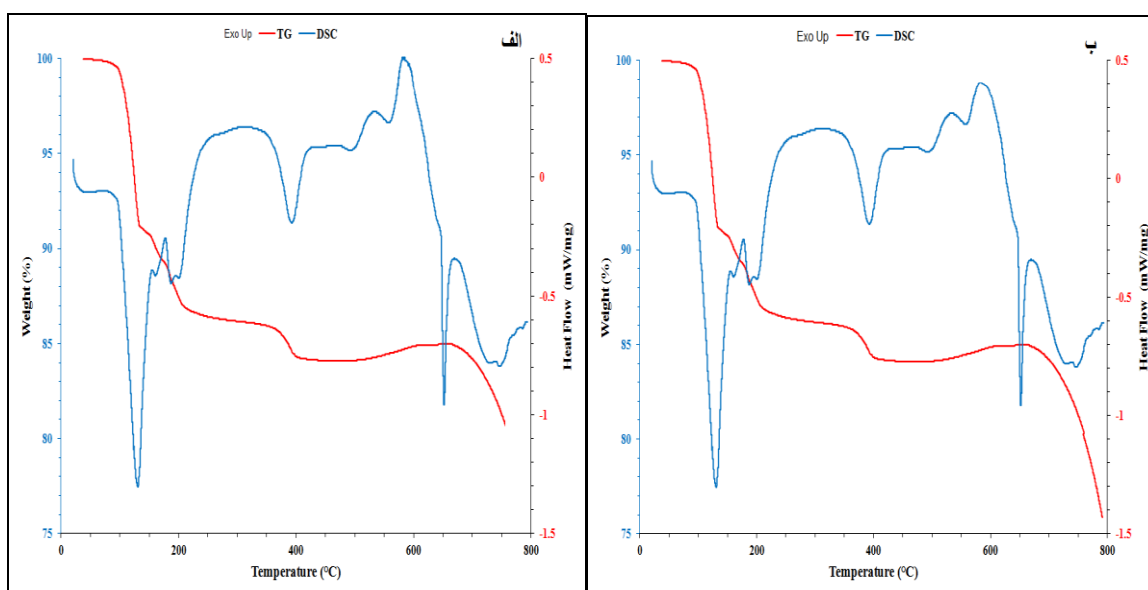
شکل ۴ منحنی DSC-TGA از نمونه های شامل کربن سیاه و مزوپور کربنی CMK-1، را نشان می دهد. برای بررسی دقیق شناسایی رفتار حرارتی مخلوط پودری با نسبت وزنی ۱۲:۱/۵:۱۱ C:MgB<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، از آزمایشات DSC-TGA، تحت اتمسفر آرگون تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد، با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه استفاده شد.

کاهش وزن ۸٪ اول در محدوده دمایی ۱۴۰°C مربوط به حذف رطوبت در کل سیستم و کاهش وزن ۴٪ دوم در محدوده دمایی ۱۶۰°C مربوط به تجزیه اسید بوریک (با فرمول شیمیایی H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> که می توان آن را بصورت B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O نیز نشان داد) به اکسید بور با حذف سه مول آب است.

تغییرات دمایی به وجود آمده در دمای ۴۰۰°C احتمالاً مربوط به نوعی تغییر فاز در سیستم است و این تغییر فاز با توجه به نقطه ذوب اکسید بور مربوط به ذوب شدن اکسید بور می باشد. کاهش وزنی حدود ۱/۵ درصد در محدوده دمایی ۴۰۰°C مربوط به تبخیر اکسید بور است. عدم این کاهش وزن تا دمای ۶۵۰°C و وجود پیک های گرمازا در محدوده دمایی ۶۰۰-۵۵۰°C، زیر نقطه ذوب منیزیم نشان دهنده احیاء اکسید بور توسط منیزیم و

تشکیل فاز بورات منیزیم و کاربید بور است. پیک گرماگیر در محدوده دمایی ۶۵۰°C مربوط به ذوب منیزیم می باشد.

واکنش گرمازای ثبت شده در محدوده دمای ۵۹۰°C نشان دهنده احیاء بور توسط منیزیم است. در واقع در این محدوده دمایی کاربید بور تشکیل می شود. مقایسه دو شکل نشان می دهد که در نمونه با کربن سیاه شدت پیک گرمازا در محدوده دمایی ۵۹۰°C کمتر از نمونه با مزوپور کربنی CMK-1 است. در واقع نتایج نشان دهنده شرکت همزمان کربن و منیزیم در واکنش احیاء اکسید بور می باشد با این تفاوت که در نمونه شامل مزوپور کربنی CMK-1 به دلیل سطح ویژه بسیار بالای کربن توزیع مناسبی در مخلوط پودری وجود دارد، در نتیجه علاوه بر این که کربن در واکنش احیاء شرکت کرده و تبدیل به CO شده، کربن باقی مانده با عنصر بور واکنش داده و منجر به تولید کاربید بور می شود. این در حالی است که در نمونه با کربن سیاه به دلیل سطح ویژه پایین کربن سیاه و توزیع نامناسب، کربن نتوانسته در واکنش تولید بور شرکت نماید، بنابراین شدت پیک گرمازا در نمونه شامل مزوپور کربنی بیش تر از نمونه شامل کربن سیاه می باشد. این موضوع توجیه مناسبی جهت استفاده از کربن با سطح ویژه بالا در سنتز کاربید بور نانو ساختار می باشد.



شکل ۴- منحنی های آنالیز حرارتی DSC-TGA (الف) مخلوط پودری، مزوپور کربنی CMK-1، اکسید بور و منیزیم (ب) مخلوط پودری، کربن سیاه، اکسید بور و منیزیم.

گاز CO از سیستم را تأیید می‌کند) باعث باقی ماندن منیزیم در نمونه شده و در نتیجه تشکیل فاز  $Mg_3B_2O_6$  را در پی داشته است. این در حالی است که در نمونه با کربن سیاه به دلیل سطح ویژه پایین کربن سیاه ( $20 \frac{m^2}{g}$ ) و توزیع نامناسب، کربن نتوانسته در واکنش تولید بور شرکت نماید. حضور فاز بورات منیزیم در نمونه HBM\*-1.5 دلالت بر کم بود توانایی منیزیم (عامل شروع کننده واکنش) برای نفوذ و احیاء اکسید بور دارد. در واقع به دلیل سطح ویژه کم کربن سیاه مورد استفاده و عدم توزیع مناسب اجزاء شرکت کننده در واکنش که نقش اساسی در تسهیل کاربرد بور دارد، احتمال تشکیل کاربرد بور کاهش می‌یابد.

نتایج نشان داد، میزان سطح تماس مزوپور کربنی CMK-1 ( $659 \frac{m^2}{g}$ ) نقش اساسی در تسهیل سنتز کاربرد بور داشته است. در واقع مزوپور کربنی CMK-1 موجب افزایش بازده واکنش احیا نسبت به کربن سیاه می‌شود. با استفاده از معادله ۱ که به رابطه شرر موسوم است، اندازه کریستال‌های کاربرد بور حاصله محاسبه گردید [۱۳].

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

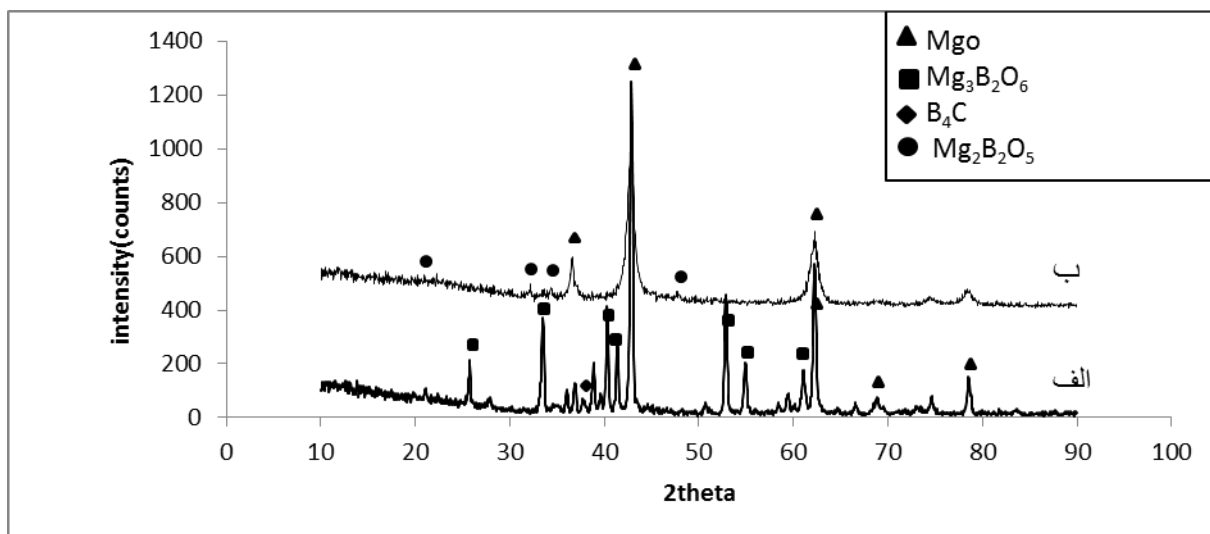
در این رابطه،  $t$  اندازه ذره،  $\beta$  عرض پیک در نصف شدت بیشینه،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس و  $\theta$  زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش است. اندازه دانه کاربرد بور سنتز شده با استفاده از تک تک  $\theta$  ها و  $\beta$  (پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع) مخصوص به آن  $\theta$  بدست آورده شد.  $\beta$  با استفاده از نرم افزار X'Pert اندازه گیری شد.

اندازه کریستال‌های کاربرد بور سنتز شده در محدوده دمایی  $750^\circ\text{C}$  -  $700^\circ\text{C}$  و با استفاده از مزوپور کربنی CMK-1، حدود ۲۴ نانومتر محاسبه شد.

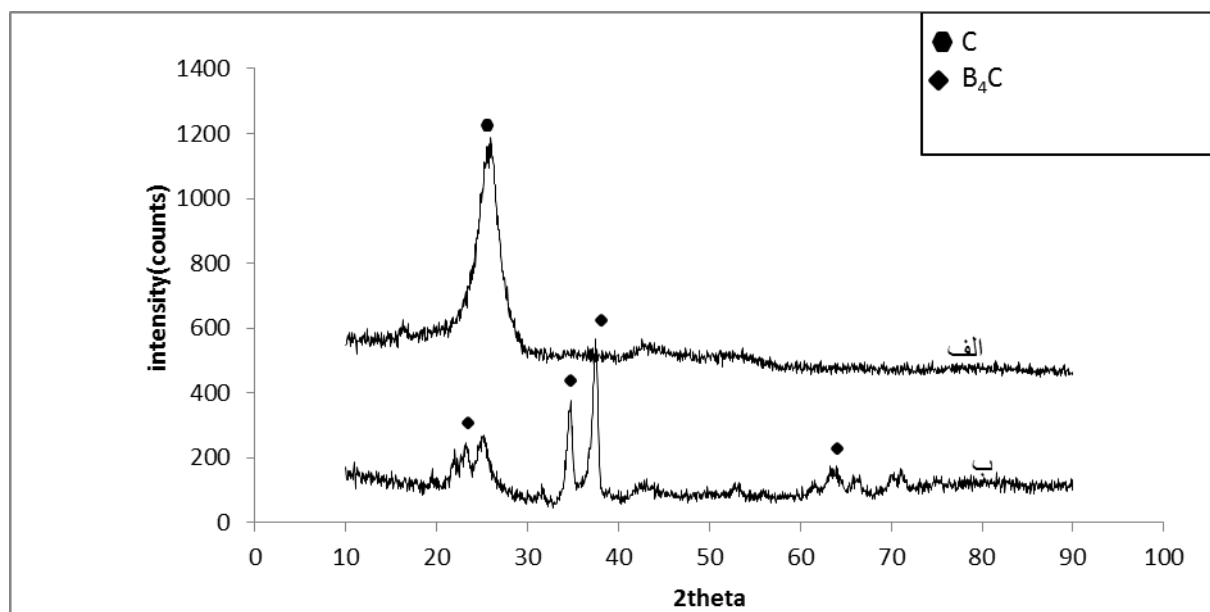
## بررسی نقش نوع کربن (مزوپور کربنی CMK-1 و کربن سیاه) بر سنتز کاربرد بور

به منظور بررسی نقش نوع کربن بر روند تولید کاربرد بور، نمونه HBM-1.5 (شکل ۵-الف) که ترکیبی از مزوپور کربنی CMK-1، اکسید بور و منیزیم می‌باشد، با نمونه HBM\*-1.5 (شکل ۵-ب) که مواد اولیه آن شامل کربن سیاه، اکسید بور و منیزیم است، مورد مقایسه قرار گرفت. الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه HBM-1.5 (شکل ۵-الف) حضور کاربرد بور در زاویه  $37/76^\circ$  را نشان می‌دهد، در صورتی که در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه HBM\*-1.5 (شکل ۵-ب) فقط پیک‌های مربوط به اکسید منیزیم قابل شناسایی است.

جهت مقایسه دو نمونه، جدایش اجزاء واکنش نکرده و ناخالصی‌ها از محصول صورت گرفت. شکل (۶) نشان دهنده الگوی پراش اشعه ایکس نمونه HBM-1.5 و HBM\*-1.5 بعد از ۲۴ ساعت حل سازی در اسید کلریدریک ۲ مولار در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. شکل (۶)، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه HBM\*-1.5 و HBM-1.5 بعد از اسید شویی را نشان می‌دهد. در الگوی پراش اشعه ایکس نمونه HBM\*-1.5 بر خلاف نمونه HBM-1.5، فاز کاربرد بور قابل مشاهده نیست. عدم تشکیل کاربرد بور در نمونه HBM\*-1.5، احتمالاً ناشی از شرکت نکردن کربن در واکنش منیزیتروترمال می‌باشد. در واقع همان‌گونه که گفته شد نتایج نشان دهنده شرکت همزمان کربن و منیزیم در واکنش احیاء اکسید بور می‌باشد با این تفاوت که در نمونه شامل مزوپور کربنی CMK-1 به دلیل سطح ویژه بسیار بالای مزوپور کربنی CMK-1 ( $659 \frac{m^2}{g}$ )، توزیع مناسبی در مخلوط پودری وجود دارد، در نتیجه علاوه بر این که کربن در واکنش احیاء شرکت کرده و تبدیل به CO شده، کربن باقی مانده با عنصر بور واکنش داده و منجر به تولید کاربرد بور می‌شود. از طرفی شرکت کربن در واکنش احیاء اکسید بور، (نتایج DSC-TGA شرکت کربن در واکنش احیا و خروج



شکل ۵- (الف) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه HBM-1.5، (ب) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه HBM\*-1.5 در محدوده دمایی  $700-750^{\circ}\text{C}$ .



شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس (الف) نمونه HBM\*-1.5 (ب) نمونه HBM-1.5 بعد از اسید شویی در محدوده دمایی  $700-750^{\circ}\text{C}$ .



## نتیجه گیری

بررسی و مقایسه نقش مزوپور کربنی CMK-1 و کربن سیاه بر سنتز کاربید بور نانو ساختار توسط فرآیند احیاء منیزوترمال نشان داد، که در نمونه شامل کربن سیاه به دلیل سطح ویژه بسیار کم ( $20 \frac{m^2}{g}$ ) نسبت به سطح ویژه مزوپور کربنی CMK-1 ( $659 \frac{m^2}{g}$ )، تشکیل کاربید بور با مشکل اساسی رو به رو بوده و به همین دلیل بعد از فرآیند اسید شویی در الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۶-ب) فقط پیک کربن مشاهده شد، در صورتی که در نمونه شامل مزوپور کربنی به دلیل سطح ویژه بسیار بالا، بعد از فرآیند اسید شویی پیک کاربید بور در الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۶-الف) به وضوح قابل مشاهده است.

بنابر این می توان چنین نتیجه گیری کرد که در نمونه HBM-1.5، میزان سطح تماس مزوپور کربنی CMK-1 ( $659 \frac{m^2}{g}$ )، نقش اساسی در تسهیل سنتز کاربید بور داشته است. در واقع منیزیم در واکنش احیای اکسید بور شرکت کرده عنصر بور تولید شده با کربن واکنش داده و کاربید بور تولید شده.

## Reference

1. L. Borchardt, E. Kockrick, P. Wollmann, and S. Kaskel, "Ordered Mesoporous Boron Carbide Based Materials via Precursor Nanocasting," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 4660–4668, 2010.
2. R. Ryoo, S. H. Joo, and S. Jun, "Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation," *The journal of physical chemistry*, vol. 103, pp. 7743–7746, 1999.
3. S. Hoon, S. Jun, and R. Ryoo, "Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves cmk-1," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 44, pp. 153–158, 2001.

۴. ع. یزدانی، "تولید کامپوزیت های نانو ساختار آلومینیوم -

کاربید بور به روش اتصال تجمعی نورد"، *مجله مواد*

نوین، جلد ۱، شماره ۳، ص ۲۳-۳۲، ۱۳۹

5. F. Thevenot, "Boron carbide-A comprehensive review," *European Ceramic Society*, vol. 6, pp. 205–225, 1990
6. A. Alizadeha, E. Taheri-Nassaja, and N. Ehsanib, "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method," *European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 3227–3234, 2004.
7. S. Chen, D.Z. Vang, j. Y. Huang, and Z. F. Ren, "Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles," *Applied physics A*, vol. 79, pp. 1757–1759, 2004.
8. E. G. Gray, "Process For The Production Of Boron Carbide", U.S. Patent No. 2 834651, 1958.
9. T. Zhang, Z. Dou, H. Yang, and Q. Ding "Preparation of Boron Carbide by Magnesium Reducing-SHS", *Northeastern University*, Vol.10, PP.174, 2003.
10. L. J. Berchmans, V. Mani, and K. Amalajyothi, "Synthesis Of Boron Carbide By Calciothermic Reduction Process" *Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Vol.18, pp.60-63, 2009.
11. R. J. Kalbasi and 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.
12. R. J. Kalbasia, N. Mosaddegha, and A. Abbaspourrad, "A novel catalyst containing palladium nanoparticles supported on poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/ CMK-1: Synthesis, characterization and comparison with mesoporous silica nanocomposite," *Applied Catalysis A: General*, vol. 423–424, pp. 78–90, 2012

۱۳. ج. عمیقیان، ب. اعتمادی، مبانی پراش پرتو

ایکس، چاپ سوم، مرکز نشر دانشگاه شیراز، ۱۳۸۶

