

## بررسی اثر مقدار و نوع کربن بر سنتز دما پایین SiC با استفاده از فرآیند احیای منیزوترمال

بهاره شکرگزار مجرد<sup>۱\*</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۲</sup> و رضا ابراهیمی کهریزسنگی<sup>۳</sup>

### چکیده

نانو SiC متخلخل با سطح ویژه بالا می‌تواند به عنوان پایه کاتالیست و هم‌چنین، جهت بهینه نمودن فرآیند زینترینگ بدنه‌های SiC بکار گرفته شود در این پژوهش بمنظور سنتز SiC متخلخل ابتدا میکروحفرة زئولیت ZSM-5 سنتز گردید. سپس عامل کربنی فورفوریل الکل درون حفرات زئولیت ZSM-5 تلقیح شد و نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/فورفوریل الکل در اتمسفر آرگون و در دمای ۹۰۰ °C با زمان ماندگاری شش ساعت در درجه حرارت بیشینه کربونیزه شد. نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن بدست آمده بر اساس واکنش استوکیومتری با منیزیم ریز دانه مخلوط شد و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و با زمان ماندگاری شش ساعت قرار گرفت. هم‌چنین، بمنظور بررسی تاثیر میزان و نوع کربن، کربن‌های متخلخل ناشی از قالب‌های زئولیت سنتزی ZSM-5، زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و مزوحفره MCM-48 سنتز شدند. نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن با نسبت استوکیومتری منیزیم و بانسبت‌های گوناگون استوکیومتری از کربن‌های سنتز شده و هم‌چنین، کربن سیاه مخلوط گردید و در دو دمای گوناگون ۶۵۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد با زمان ماندگاری شش ساعت در درجه حرارت بیشینه تحت اتمسفر آرگون قرار گرفت. نمونه‌ها در نهایت، تحت عملیات اسید شویی قرار گرفتند. زئولیت ZSM-5، نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن، کربن‌های پیش‌ساز سنتز شده و سیلیکون کاربید بدست آمده، به وسیله پراش اشعه ایکس، آنالیز توزین حرارتی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، XRF و BET مشخصه‌یابی شدند. مقایسه داده های ناشی از پراش اشعه ایکس از نمونه‌ی سنتز شده به وسیله نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن و کربن CMK-1 با نمونه‌های دیگر نشان داد، استفاده از کربن با سطح ویژه بالا (کربن CMK-1) با افزایش فاز کاربید سیلیسیم همراه می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: SiC، میکروحفرة، منیزوترمال، نانو کامپوزیت، فورفوریل الکل، زئولیت ZSM-5

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

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

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

\*- نویسنده مسئول مقاله: Shokrgozar.b@gmail.com

## پیشگفتار

کاربید سیلیسیم دارای مزیت‌های برجسته بسیاری، همچون پایداری حرارتی خوب در دمای بالا، پایداری شیمیایی نسبت به عوامل شیمیایی نظیر اسیدها یا بازها و رسانایی حرارتی بالاست. مجموع این خواص باعث شده که کاربرد سیلیسیم در صنعت مورد توجه باشد. به دلیل پیوندهای کوالانت در کاربرد سیلیسیم شاهد دمای زینتینگ بالایی هستیم. به نظر می‌رسد استفاده از موادی از جنس بدنه با سطح ویژه بالا بتواند به عنوان کمک زینتر عمل کند، بدون آن‌که باعث کاهش خواص ترمومکانیکی بدنه شود. بدین ترتیب نانو SiC متخلخل با سطح ویژه بالا می‌تواند به عنوان پایه کاتالیست و هم‌چنین، جهت بهینه نمودن فرآیند زینتینگ بدنه‌های SiC به کار گرفته شود [۱]. استفاده از مزوحفره‌های سیلیکاتی متخلخل منظم با حفرات با اندازه بزرگ (۲ تا ۵۰ نانومتر)، مساحت سطح و حجم بالا به عنوان پیش‌سازه، مسیری برای تولید SiC متخلخل با مساحت سطح ویژه بالا می‌باشد [۲]. این ویژگی‌ها پژوهشگران را برای استفاده از پیش‌سازه‌های مزوحفره در سنتز SiC تشویق کرد.

از متداول‌ترین روش‌های سنتز SiC احیای کربوترمال پیش‌سازه نانو کامپوزیت مزوحفره/کربن است. در این روش سیلیکای مزوحفره هم به عنوان قالب و هم به عنوان واکنشگر در طول فرآیند سنتز عمل کرده که منجر به فروریختن بخشی از اسکلت مزوحفره سیلیکا می‌شود [۳]. پارمینتر و همکارانش در سال ۲۰۰۲، حفرات مزوحفره MCM-48 را با استفاده از نفوذ بخار شیمیایی پروپیلن به عنوان عامل کربن پلیمری پر و کاربرد سیلیسیم با سطح ویژه بالا سنتز کردند [۱]. یانگ و لو و همکارانشان در سال‌های ۲۰۰۴ و ۲۰۰۵، مزوحفره‌های SiC را با استفاده از استراتژی سنتز مشابه، اما با منابع گوناگون کربن، یعنی ساکاروز (شکر) و فورفوریل‌الکل ساختند [۴].

روش دیگر سنتز SiC فرآیند منیزوترمال می‌باشد، در فرآیند منیزوترمال، تولید پودر نانو ساختار SiC از سیلیس و کربن، (به عنوان عامل واکنش کننده) و منیزیم به عنوان عامل احیا مد نظر است. در این ارتباط و با استفاده از مطالعه دیاگرام الینگهام مشاهده می‌شود که

منیزیم، نسبت به کربن می‌تواند سیلیکا را در دماهای پایین‌تری احیا کند، بنابراین به صرف انرژی زیاد و هزینه برای تامین کوره‌های دما بالا نیاز نیست.

در سال ۲۰۱۱، ژائوو همکاران مزوحفره کاربرد سیلیسیم را از راه احیای منیزوترمال کامپوزیت SBA-15/ساکارز در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  سنتز کرده‌اند، اما نظم مزوحفره‌های کاربرد سیلیسیم در مقایسه با زمینه سیلیکای مزوحفره پایین‌تر گزارش گردید [۵]. بنابراین، از آنجا که به دلیل پایداری حرارتی پایین مزوحفره‌های سیلیکاتی حفظ ساختارهای متخلخل از کریستال‌های SiC در دماهای بالا امری دشوار می‌باشد، در این کار پژوهشی از میکرو حفره‌های سیلیکاتی استفاده شد. استفاده از میکرو حفره‌های سیلیکاتی منظم با اندازه حفرات  $0.2$  تا  $0.8$  نانو متر و با توزیع باریک اندازه حفرات و سطح ویژه بالا [۶]، به عنوان پیش‌سازه راهی مطمئن برای تولید SiC متخلخل با مساحت سطح ویژه بالا می‌باشند. در این میان، ژئولیت ZSM-5 با نسبت Si/Al بالا دارای پایداری حرارتی بالایی می‌باشد [۷].

- در این کار پژوهشی، با استفاده از پیش‌سازه ای با پایداری حرارتی بالا (ژئولیت ZSM-5) به عنوان منبع سیلیکاتی،
- تلقیح این ژئولیت با عامل کربنی فورفوریل‌الکل و در نتیجه، افزایش سطح تماس کربن و سیلیس و در واقع، تبدیل مستقیم نانو کامپوزیت ژئولیت ZSM-5/کربن به SiC و
- کاهش دمای سنتز به کمک فرآیند احیای منیزوترمال، سعی بر حفظ ساختار و کاهش دمای سنتز SiC می‌گردد.

## مواد و روش‌ها

### مواد اولیه مورد استفاده

در این پژوهش از محلول سیلیکات سدیم با ترکیب  $\text{SiO}_2$  (۲۵/۲-۲۸/۲)،  $\text{Na}_2\text{O}$  (۷/۵-۸/۵)،  $\text{H}_2\text{O}$  (۶۳/۰)، تتراپروپیل آمونیوم برومید (TPABr)، آلومینیوم سولفات ۱۸ آبه (۹۹/۳٪)، کلرید سدیم (۹۹/۵٪) و اسید

### تهیه کربن با ساختار حفرات زئولیت سنتزی ZSM-5 و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت

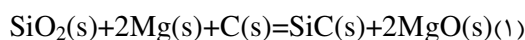
جهت سنتز کربن متخلخل، نانوکامپوزیت زئولیت/کربن سنتز شده بمنظور حذف قالب زئولیت به مدت ۲۴ ساعت در تماس با مقدار فراوانی اسید فلئوریدریک (۴۶٪) در ظرف پلی اتیلنی هم زده شد و سپس با مقدار فراوان آب دو بار تقطیر صاف شد و کربن بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر نیتروژن خشک گردید [۱۰].

### تهیه کربن با ساختار حفرات MCM-48 (CMK-1)

بمنظور سنتز مزوپور کربنی CMK-1 از ساکارز به عنوان منبع کربن، مزوحفره MCM-48 به عنوان قالب سخت و اسید سولفوریک به عنوان کاتالیزور استفاده شد. ابتدا قالب MCM-48 با توجه به روش گزارش شده به وسیله سعیدی فر و همکاران سنتز شد [۱۱]. سپس بمنظور تهیه مزوپور کربنی مورد نظر روش ارایه شده به وسیله کلباسی و همکاران مورد استفاده قرار گرفت [۱۲]. مراحل به صورت شماتیکی در شکل ۲ نشان داده شده است.

### سنتز SiC

پودر نانو کامپوزیت ZSM-5/کربن با پودر منیزیم بر اساس واکنش استوکیومتری (۱) و با کربن سیاه و کربن بدست آمده از قالب‌های (زئولیت ZSM-5، زئولیت کلینوپتیلولیت، مزوحفره MCM-48) با نسبت‌های گوناگون واکنش استوکیومتری مخلوط شدند، ترکیب نمونه‌ها به همراه درجه حرارت سنتز در جدول ۳ آورده شده است.



نمونه‌ها در اتمسفر آرگون و در دو محدوده دمایی  $650-600^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد و  $750$  تا  $800^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد با نرخ گرمایش  $5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  و زمان نگهداری در درجه حرارت بیشینه شش ساعت بمنظور سنتز SiC قرار گرفتند. پودر بدست آمده بمنظور زدایش فاز MgO و  $\text{SiO}_2$  در مخلوطی از ۱۰ درصد وزنی HF و  $\text{HNO}_3$  ۴

سولفوریک غلیظ (۹۸٪) جهت سنتز زئولیت ZSM-5 و فورفوریل الکل به عنوان عامل کربنی تلقیح شده در حفرات ZSM-5 و ساکارز به عنوان عامل کربنی تلقیح شده در حفرات MCM-48 استفاده گردید، هم‌چنین، منیزیم با دانه بندی  $0.3-0.6 \mu\text{m}$  و خلوص ۹۸ درصد به عنوان عامل احیاء کننده استفاده شد که از کمپانی مرک تهیه گردیدند. زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به عنوان قالب متخلخل جهت سنتز کربن متخلخل بکار گرفته شد که آنالیز شیمیایی آن در جدول ۱ مشاهده می‌شود. هم‌چنین، کربن سیاه از کمپانی Sigma-Aldrich تهیه شد.

### سنتز نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/C و نانو کامپوزیت زئولیت کلینوپتیلولیت/C

ابتدا زئولیت ZSM-5 با توجه به روش گزارش شده به وسیله نظام زاده و همکاران سنتز شد [۸]. شکل ۱ روش سنتز زئولیت ZSM-5 را به صورت شماتیکی نشان می‌دهد. آنالیز شیمیایی زئولیت ZSM-5 سنتز شده در جدول ۲ مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد زئولیت سنتز شده دارای نسبت  $\text{SiO}_2$  به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بالا می‌باشد و بنابراین می‌تواند همزمان هم به عنوان قالب متخلخل و هم به عنوان منبع تامین کننده سیلیس استفاده شود. بمنظور سنتز نانوکامپوزیت زئولیت/کربن یک گرم زئولیت (زئولیت سنتزی ZSM-5 یا زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت) و چهار میلی لیتر فورفوریل الکل به یک بالن ته گرد منتقل شد و به مدت ۷۲ ساعت به هم زده و پس از صاف کردن و شستن با تولوئن (بمنظور حذف فورفوریل الکل موجود روی سطح ذرات) [۹] پودر بدست آمده بمنظور پلیمریزاسیون به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. سپس بمنظور پیرولیز به مدت هشت ساعت در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و در نهایت، برای کربونیزه کردن با نرخ گرمایشی  $5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$  به مدت چهار ساعت در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت [۱۰].

کاهش وزن حدود یک درصد، به دلیل خروج رطوبت از نمونه بوده و در محدوده دمایی ۷۰۰-۱۵۰ درجه سانتی گراد کاهش وزن حدود ۵ درصد به دلیل سوختن کربن می‌باشد که نشان می‌دهد کربن درون حفرات ۳۳ درصد از نسبت استکیومتری کربن در واکنش (۱) را تامین می‌کند. در محدوده دمای ۹۰۰ - ۷۰۰ درجه سانتی گراد افزایش وزنی حدود ۵ درصد مشاهده شد که می‌توان آن را به جذب گاز اکسیژن در حفرات ZSM-5 نسبت داد و عدم کاهش وزن تا دمای ۹۰۰ °C نشان دهنده پایداری حرارتی بالا در ZSM-5 و در نتیجه، حفظ ساختار تا دمای ۹۰۰ °C می‌باشد.

#### مشخصه‌یابی کربن‌های سنتز شده

شکل ۵ الف) و ب) نشان دهنده پراش اشعه ایکس از قالب‌های، زئولیت‌سنتزی ZSM-5 و زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به همراه کربن‌های سنتز شده ناشی از این قالب‌ها می‌باشند.

الگوی پراش اشعه ایکس این قالب‌ها، با توجه به نظم ساختاری‌شان با تعداد زیادی پیک مشخص شده است. در شکل ۵، الف پیک‌های اصلی زئولیت ZSM-5 همچنان در کربن متخلخل ناشی از قالب مربوطه مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد ساختار قالب پس از گذراندن عملیات حرارتی دما بالا همچنان حفظ شده است. در شکل ۵، ب الگوی پراش اشعه ایکس از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و کربن ناشی از این قالب مشاهده می‌شود. حفظ پیک در ۲θ‌های ۷/۵، ۳۰ و ۳۲، نشان می‌دهد که ساختار زئولیت پس از گذراندن عملیات حرارتی دما بالا (۹۰۰ °C) همچنان حفظ شده است. حذف پیک‌های زئولیت به استثنای پیک (۱۰۱) در ۲θ=۸ و ظاهر شدن پیک ضعیف (۱۰۰) در ۲θ=۴۰ نشان دهنده تقریباً کامل قالب را تایید می‌کند. وجود پیک (۱۰۰) پس از حذف قالب نشان می‌دهد که نظم ساختاری زئولیت در کربن بدست آمده نیز حفظ شده است [۱۳]. شکل ۵ ج) نشان دهنده پراش اشعه ایکس از قالب مزوحفره MCM-48 به همراه کربن سنتز شده ناشی از این قالب می‌باشد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس مزوحفره MCM-48 (۲θ=۱۰-۲) و مقایسه آن با نمونه مرجع [۱۲]، یک پیک قوی در

مولار، به مدت پنج ساعت در دمای اتاق و بمنظور حذف فازهای Mg<sub>2</sub>Si و Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> در مخلوطی از ۲۰ درصد وزنی CH<sub>3</sub>COOH و HCl دو مولار در دمای ۸۰ °C به مدت ۲۴ ساعت تحت عملیات اسید شویی هم زده شد. سپس جهت استحصال کاربید سیلیسیم، مخلوط بدست آمده صاف و با آب دو بار تقطیر شده شسته و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک گردید.

#### بحث و نتیجه‌گیری

مشخصه‌یابی نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن بررسی الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از پیش‌ساز زئولیت ZSM-5 پس از کلسیناسیون و نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن

شکل ۳، الف الگوی پراش اشعه ایکس از میکرو حفره زئولیت ZSM-5 را پس از کلسیناسیون نشان می‌دهد. مقایسه داده‌های ناشی از طیف XRD مرجع [۸] و نمونه سنتز شده نشان داد، پیک‌های اصلی که در ۲θ‌های حدود ۷/۹۰، ۸/۸۰، ۱۴/۷۰، ۲۳/۱۰، ۲۳/۸۰، ۲۴/۳۵ و ۲۹/۲۲ می‌باشند، بر هم منطبق و از شدت‌های نسبی مشابهی برخوردارند. شکل ۳، ب الگوی پراش اشعه ایکس از نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن را نشان می‌دهد. حفظ پیک‌های پراش در ۲θ‌های حدود ۷/۹۰، ۸/۸۰، ۱۴/۷۰، ۲۳/۱۰، ۲۳/۸۰، ۲۴/۳۵ و ۲۹/۲۲، نشان می‌دهد که با پلیمریزاسیون فورفوریل الکل در حفرات زئولیت ZSM-5 ساختار میکرو حفره همچنان حفظ گردیده و کاهش در شدت پیک‌های پراش به دلیل رقیق شدن میکرو حفره ZSM/5 با کربن ناشی از فورفوریل الکل می‌باشد.

#### بررسی آنالیز حرارتی وزن سنجی (TGA)

##### نانو کامپوزیت ZSM-5/کربن در اتمسفر اکسیدی

بمنظور تشخیص میزان کربن درون حفرات زئولیت و این که کربن درون حفرات چند درصد نسبت استکیومتری کربن را در واکنش استکیومتری (۱) تامین می‌کند، آزمون TGA انجام شد. شکل ۴ آنالیز حرارتی وزن سنجی (TGA) نانو کامپوزیت ZSM-5/C را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار TGA در محدوده دمایی زیر ۱۵۰ °C

### بررسی نتیجه آنالیز تجزیه حرارتی کربن‌های سنتز شده در اتمسفر اکسیژن

شکل‌های ۸ الف، ب و ج نتیجه آنالیز تجزیه حرارتی TGA مربوط به کربن‌های مزوحفره سنتز شده تحت اتمسفر اکسیژن را نشان می‌دهد. در شکل ۸ الف) نمودارهای TGA و DTGA کربن متخلخل بدست آمده از زئولیت ZSM-5 آورده شده است. پیش از آنالیز حرارتی، نمونه به مدت چهار ساعت بمنظور خروج رطوبت در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در این نمودار کاهش وزن بین دمای ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به سوختن کربن می‌باشد. همان‌گونه که در منحنی TGA مشاهده می‌شود، کاهش وزن در حدود ۵۴ درصد می‌باشد. شکل ۸ ب) مربوط به نمودارهای TGA و DTGA کربن ناشی از قالب زئولیت کلینوپتیلولیت می‌باشد. در محدوده دمایی زیر ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن حدود ۱۰ درصد، به دلیل خروج رطوبت از نمونه بوده و در محدوده دمایی ۱۵۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد کاهش وزن حدود ۳۷ درصد ناشی از سوختن مواد عالی، تجزیه برخی از ناخالصی‌های موجود در زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت و سوختن کربن می‌باشد. بنا بر نتایج بدست آمده از این دو منحنی، احتمال می‌رود به دلیل اندازه حفرات بسیار باریک قالب زئولیت حفرات زئولیت در حین تلقیح با عامل کربنی فورفوریل‌الکل به صورت انتخابی پر نشده‌اند و زئولیت در بین حفرات کربنی به دام افتاده و درحین اچ کردن کامپوزیت (زئولیت/کربن)، ذرات به دام افتاده خارج نشده‌اند که این نتیجه تایید کننده نتیجه بدست آمده از ایزوترم جذب و اجذب نیتروژن از کربن متخلخل ناشی از قالب‌های زئولیت ZSM-5 و کلینوپتیلولیت می‌باشد. در شکل ۸ ج) منحنی TGA و DTGA، مزوپور کربنی CMK-1 را نشان می‌دهد. کاهش وزن در حدود ۱۰ درصد، در محدوده دمایی ۲۰۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، به خروج رطوبت از نمونه نسبت داده شد و کاهش وزن ۸۰ درصدی در محدوده دمایی ۸۰۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به سوختن کربن نسبت داده شد و ۱۰ درصد باقی مانده مربوط به سیلیس موجود در ساختار می‌باشد که در حین اچ کردن کامپوزیت (مزوحفره سیلیکاتی

محدوده  $30^{\circ} = 20$  مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه (۲۱۱) است و بیانگر تطابق ساختار با الگوی سه بعدی مکعبی می‌باشد [۱۴]. پیک اصلی همچنان در کربن متخلخل حاصل از قالب مربوطه مشاهده می‌شود، که نشان می‌دهد، ساختار قالب پس از گذراندن عملیات حرارتی دما بالا همچنان حفظ شده است. کاهش در شدت پیک مزوپور کربنی CMK-1 می‌تواند به کاهش نظم ساختار، نسبت به ساختار میزبان (MCM-48) نسبت داده شود.

### بررسی ایزوترم جذب - واجذب نیتروژن از کربن‌های متخلخل سنتز شده

شکل ۶ الف- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از کربن متخلخل ناشی از قالب زئولیت کلینوپتیلولیت و ب) نمودار BET از کربن متخلخل ناشی از این قالب و شکل ۷ الف- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از کربن متخلخل ناشی از قالب زئولیت ZSM-5 و ب) نمودار BET از کربن متخلخل ناشی از این قالب را نشان می‌دهد. ایزوترم‌های جذب - واجذب نیتروژن از کربن‌های متخلخل ناشی از قالب‌های زئولیت کلینوپتیلولیت و زئولیت سنتزی ZSM-5، منحنی IV را نشان می‌دهد که اشاره به مزوحفره بودن آن‌ها دارد [۱۵]، البته، انتظار می‌رفت کربن‌های سنتز شده به دلیل استفاده از قالب آلومینوسیلیکاتی مورد استفاده در دسته مواد میکروحفره قرار گیرد، اما به نظر می‌رسد به دلیل اندازه منافذ بسیار باریک (  $5/5 - 5/1$  آنگستروم) در زئولیت [۶]، حفرات زئولیت در حین تلقیح با عامل کربنی فورفوریل‌الکل به صورت انتخابی پر نشده‌اند و بنابراین، کربن متخلخل بدست آمده کپی برداری قالب‌های زئولیت ZSM-5 و کلینوپتیلولیت نیست. در جدول ۴ داده‌های ناشی از نمودار BET کربن‌های مزوحفره سنتز شده آورده شده است. کربن مزوحفره سنتز شده به وسیله قالب زئولیت کلینوپتیلولیت دارای سطح ویژه ۱۱۴ و کربن مزوحفره سنتز شده به وسیله قالب زئولیت ZSM-5 دارای سطح ویژه ۱۹۲ می‌باشد و کربن سنتز شده به وسیله قالب مزوحفره MCM-48 بر اساس مرجع حدود (۱۰۰۰-۶۰۰) می‌باشد [۱۲].

بیش تر بوده که با افزایش فاز کاربید سیلیسیم در مقایسه با نمونه‌ها با نسبت‌های مولی  $C/SiO_2$  بالاتر همراه بوده است. در واقع در نسبت‌های مولی  $C/SiO_2$  بالا، کم شدن گرمای آزاد شده از یک سو و سطح تماس کم کربن و Si از سوی دیگر، باعث شده فاز کاربید سیلیسیم ایجاد شده نسبت به Si، در نسبت‌های مولی  $C/SiO_2$  بالا کاهش یابد.

### بررسی تاثیر دما بر سنتز کاربید سیلیسیم به کمک الگوی پراش اشعه X

شکل ۱۰ طیف پراش اشعه ایکس مربوط به دو نمونه  $NSh_1$  و  $NSh_4$  با ترکیب مشابه و دمای سنتز متفاوت را نشان می‌دهد. در مقایسه طیف پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه  $NSh_1$  (سنتز شده در محدوده دمایی ۷۵۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد) و نمونه  $NSh_4$  (سنتز شده در محدوده دمایی ۶۵۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) با نسبت‌های مولی یکسان  $C:SiO_2:Mg=1:1:2$ ، اثرات قوی‌تر از فاز SiC نسبت به Si را در نمونه  $NSh_4$  شاهد بودیم. احتمال می‌رود در دماهای بالاتر گرمای آزاد شده ناشی از فرآیند احتراقی منیزیتروترمال شدیدتر بوده و دمای لازم برای انجام واکنش کربوترمال را فراهم کرده است و بخش بیشتری از کربن در نمونه سنتز شده در دمای بالاتر، در مقایسه با نمونه سنتز شده در دمای پایین‌تر وارد واکنش احیای سیلیکا شده است و به صورت CO از سیستم خارج شده است. بنابراین وجود Si باقی مانده در نمونه  $NSh_1$  در مقایسه با نمونه  $NSh_4$  بیش‌تر بوده است. همچنین، پهن شدن پیک‌های SiC در نمونه  $NSh_4$  نشان دهنده رشد دانه ای کم‌تر در دمای سنتز پایین‌تر است. بنابر نتیجه بدست آمده در ادامه کار پژوهشی بررسی نوع کربن در دمای پایین‌تر (۶۵۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد) انجام شد.

### بررسی تاثیر نوع کربن بر سنتز کاربید سیلیسیم به کمک الگوی پراش اشعه X

نانو کامپوزیت ZSM-5/C با کربن سیاه (نمونه  $NSh_4$ ) و همچنین، با کربن‌های ناشی از قالب‌های زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (نمونه  $NSh_5$ )، زئولیت

MCM-48/کربن) به گونه کامل حذف نشده و در داخل ساختار به دام افتاده است. با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون TGA کربن‌های سنتز شده کربن CMK-1 از خلوص بالاتری نسبت به کربن ناشی از قالب‌های زئولیت برخوردار می‌باشد.

### بررسی تاثیر میزان کربن بر سنتز کاربید سیلیسیم به کمک الگوی پراش اشعه X

در نمونه‌های  $NSh_1$ ،  $NSh_2$  و  $NSh_3$  نانو کامپوزیت ZSM-5/C با کربن سیاه و همچنین، با منیزیم با نسبت‌های مولی گوناگون (۲:۱:۲، ۲:۱:۲، ۲:۱:۲)  $C:SiO_2:Mg$  مخلوط شد و به مدت شش ساعت تحت اتمسفر آرگون در محدوده دمایی ۷۵۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفت (ترکیب نمونه‌ها در جدول ۳ آورده شده است).

شکل ۹ الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های  $NSh_1$ ،  $NSh_2$  و  $NSh_3$  را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس، در نمونه  $NSh_1$  اثرات قوی از فاز Si در کنار SiC مشاهده شد که به احتمال زیاد، ناشی از شرکت کربن در کنار منیزیم در احیای سیلیکا می‌باشد. در واقع، گرمای ناشی از واکنش احتراقی منیزیتروترمال دمای لازم برای انجام واکنش کربوترمال را فراهم کرده و بخشی از کربن وارد احیا شده و به صورت CO از سیستم خارج شده است. بنابراین، وجود Si باقی مانده به کاهش مقدار کربن از مقدار استوکیومتری آن در اثر شرکت در فرآیند احیا نسبت داده شد. از سوی دیگر، شرکت کربن در واکنش احیای سیلیکا باعث باقی ماندن منیزیم در نمونه شده و در نتیجه، تشکیل فاز  $Mg_2Si$  را در پی داشته است. الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های سنتز شده  $NSh_2$  و  $NSh_3$  نشان داد، افزایش مقدار کربن تا مقدار ۲/۵ برابر نسبت استوکیومتری، کاهش شدت پیک‌های SiC نسبت به Si را در پی داشته است. افزایش مقدار کربن با افزایش فاصله دیفوزیون بین منیزیم و سیلیس همراه بوده و در نتیجه، دستیابی منیزیم به سیلیکا دچار مشکل شده، به نظر می‌رسد در نسبت مولی  $C/SiO_2$  کم‌تر (نمونه  $NSh_1$ ) به دلیل حضور کم‌تر مانع کربنی، گرمای ناشی از احیای سیلیکا به وسیله منیزیم

## بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده

شکل ۱۲ تصاویر SEM نمونه‌های الف) NSH4 ب) NSH7 ج) NSH5 و د) NSH6. پس از عملیات اسیدشویی را نشان می‌دهد. در مقایسه تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها، ساختار ریز دانه‌تر در دو نمونه سنتز شده به کمک کربن ناشی از قالب مزوحفره MCM-48 و کربن سیاه مشاهده شد که نشان دهنده زینترینگ کم‌تر در این دو نمونه می‌باشد. به احتمال زیاد، فرایند زینترینگ و درشت شدن دانه‌ها در دو نمونه NSH5 و NSH6 به حضور فازهای ژئولیتی و در نتیجه ایجاد فاز مذاب در اثر گرمای آزاد شده طی فرآیند احتراقی منیزیترومال بر می‌گردد.

## نتیجه‌گیری

نتایج بررسی‌های XRD برای نسبت‌های گوناگون کربن نشان دادند که با افزایش کربن محتوا فاصله موجود بین منیزیم و سیلیکا افزایش یافت و در نتیجه، شدت پیک پراش SiC کاهش یافت. وجود Si باقی‌مانده در نمونه با نسبت استوکیومتری و هم‌چنین، ظاهر شدن فاز  $Mg_2Si$ ، شرکت کربن فعال در واکنش احیا را در کنار منیزیم نشان می‌دهد. بررسی‌های XRD با توجه به روش شرر و ویلیامسون‌هال نانو ساختار بودن SiC سنتزی را تایید کرد. نتایج بررسی‌های XRD نشان دادند که کربن‌های ناشی از قالب‌های ژئولیتی با فازهای ژئولیتی همراه بوده و فرآیند حذف قالب به گونه کامل امکان پذیر نیست که این عامل باعث سنتز مقادیر کم‌تر از فاز کاربید سیلیسیم در نمونه‌های سنتز شده به کمک نانوکامپوزیت ژئولیت ZSM-5/کربن و کربن ناشی از قالب‌های میکروپور (ژئولیت) نسبت به نمونه سنتز شده به کمک نانوکامپوزیت ژئولیت ZSM-5/کربن و کربن سیاه بوده است. مقایسه داده‌های ناشی از پراش اشعه ایکس از نمونه سنتز شده به وسیله نانوکامپوزیت ژئولیت ZSM-5/کربن و کربن CMK-1 با نمونه‌های دیگر نشان داد، استفاده از کربن با سطح ویژه بالا (کربن CMK-1) با افزایش فاز کاربید سیلیسیم همراه است.

ZSM-5 (نمونه NSH6)، مزوحفره MCM-48 (نمونه NSH7) بمنظور تامین نسبت استوکیومتری یک برابر کربن و هم‌چنین، با منیزیم با نسبت مولی  $C:SiO_2:Mg=1:1:2$  مخلوط شدند و در محدوده دمایی ۶۵۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. ترکیب نمونه‌ها در جدول ۳ آورده شده است.

شکل ۱۱ الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های سنتز شده در محدوده دمایی ۷۰۰-۶۵۰ درجه سانتی‌گراد پس از اسید شویی را نشان می‌دهد. در دو نمونه NSH5 و NSH6 با کربن‌های تامین شده ناشی از قالب‌های ژئولیت کلینوپتیلولیت و ZSM-5 اثرات ضعیف‌تر از فاز SiC را نسبت به فاز Si، در مقایسه با نمونه NSH4 با کربن تامین شده سیاه شاهد هستیم. این موضوع به دلیل خالص نبودن کربن در اثر به دام افتادن ژئولیت درون کربن می‌باشد. با توجه به نتایج ناشی از آنالیز XRF از دو قالب ژئولیت کلینوپتیلولیت و ZSM-5 احتمال می‌رود حضور سدیم باعث کاهش دمای ذوب ژئولیت بجا مانده شده و فاز شیشه‌ای ایجاد شده اطراف کربن را احاطه کرده و مانع از واکنش کربن با Si و در نتیجه، تشکیل SiC شده و هم‌چنین، در نمونه NSH5 با تشکیل فاز اسپینل همراه بوده است که در الگوی پراش اشعه ایکس از این نمونه پس از اسید شویی به روشنی خود را نشان داده است. در نمونه NSH7 با کربن تامین شده ناشی از قالب مزوحفره MCM-48 اثرات قوی‌تر از فاز SiC نسبت به فاز Si را در مقایسه با نمونه NSH4 با کربن تامین شده سیاه شاهد هستیم که تأثیر سطح ویژه بالای کربن مزوحفره را در مقایسه با کربن سیاه نشان می‌دهد. اندازه کریستال‌های SiC سنتز شده با استفاده از روش شرر در نمونه NSH4 در حدود ۴۵ نانومتر، در نمونه NSH5 ۲۰ نانومتر، در نمونه NSH6 ۱۷ نانومتر و در نمونه NSH7، ۱۰ نانومتر برآورد شد. ماده استاندارد مورد استفاده هگزا کلرید لانتانیم بود و خطای دستگاه کم‌تر از ۰/۰۰۱ بدست آمد که در محاسبات در نظر گرفته شد.

### References

- 1- J. Parmentier, J. Patarin, J. Dentzer and 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. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, and E. W. Sheppard, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *Journal Of The American Ceramic Chemical Society*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- 3- Z. X. Yang, Y. D. Xia, and R. Mokaya, " High Surface Area Silicon Carbide Whiskers and Nanotubes Nanocast Using Mesoporous Silica", *Chemistry Of Materials*, vol. 16, No. 20, pp. 3877-3884, 2004.
- 4- A. H. Lu, W. Schmidt, W. Kiefer, and F. Schüth, "High Surface Area Mesoporous SiC Synthesized Via Nanocasting and Carbothermal Reduction process", *Journal Of Materials Science*, vol. 40, pp. 5091-5093, 2005.
- 5- B. Zhao, H. Zhang, H. Tao, Z. Tan, Z. Jiao, Zh. Jiao, and M. Wu, " Low Temperature Synthesis of Mesoporous Silicon Carbide via Magnesiothermic Reduction", *Materials Letters*, vol. 65, pp. 1552-1555, 2011.
- 6- S. Auerbach, K. Carrado, and P. Dutta, " Handbook of Zeolite Science and Technology", *Marcel Dekker, Inc*, 2003.
- 7- F.A. Mumpton, "Natural Zeolites, Occurrence Properties and Use, Pergamon Press", *Oxford*, 1978.
- 8- A. Nezamzadeh-Ejhi, and A. Badri, " Surfactant Modified ZSM-5 Zeolite as an Active Component of Membrane Electrode Towards Thiocyanate", *Desalination*, vol. 281, pp. 248, 2011.
- 9- S. Fabing, X. S. Zhao, L. Lu, and Z. Zuo Cheng "Synthesis and Characterization of Microporous Carbons Template by Ammonium-form Zeolite Y", *Carbon*, vol. 42, pp. 2821-2831, 2004.
- 10- M. Zhixin, and T. Kyotani, Akira Tomita, "Synthesis Methods for Preparing Microporous Carbons with a Structural Regularity of Zeolite Y", *Carbon*, vol. 40, pp. 2367-2374, 2002.
- 11- Z. Saeedifar, A. A. Nourbakhsh, R. J. Kalbasi, and E. Karamian " Low-temperature Magnesiothermic Synthesis of Mesoporous Silicon Carbide from an MCM-48/Polyacrylamide Nanocomposite Precursor", *Journal of Materials Science and Technology*, 2013.
- 12- 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.
- 13- B. Sakintuna, and Y. Yuum, " Preparation and Characterization of Mesoporous Carbons Using a Turkish Natural Zeolitic Template/Furfuryl Alcohol System", *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, pp. 304-312, 2006.
- 14- K. Wang, Y. Lin, M. A. Morris, and J. D. Holmes, "Preparation of MCM-48 Materials with Enhanced Hydrothermal Stability", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, pp. 4051-4057, 2006.
- 15- K. S. W. Everett, D. H. Haul, R. A. W. Moscou, L. Pierotti, R. A. Rouquerol, and J. T. Siemieniowska, " Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.



## پیوست‌ها

جدول ۱- نتایج XRF زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت.

TOTAL	L.O.I <sup>1</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ترکیب (%وزنی) غلظت
۹۹/۶۵	۹/۱۷	۱/۰۸	۱/۵۱	۰/۱۶	۲/۲۶	۱/۳۵	۱/۵۶	۱۱/۲۷	۷۱/۷	

جدول ۲- نتایج XRF زئولیت سنتزی ZSM-5

TOTAL	L.O.I	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ترکیب (%وزنی) غلظت
۹۹/۹۷	۵	۰/۰۱	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	۱/۶۵	۲/۳۱	۹۰/۹۳	

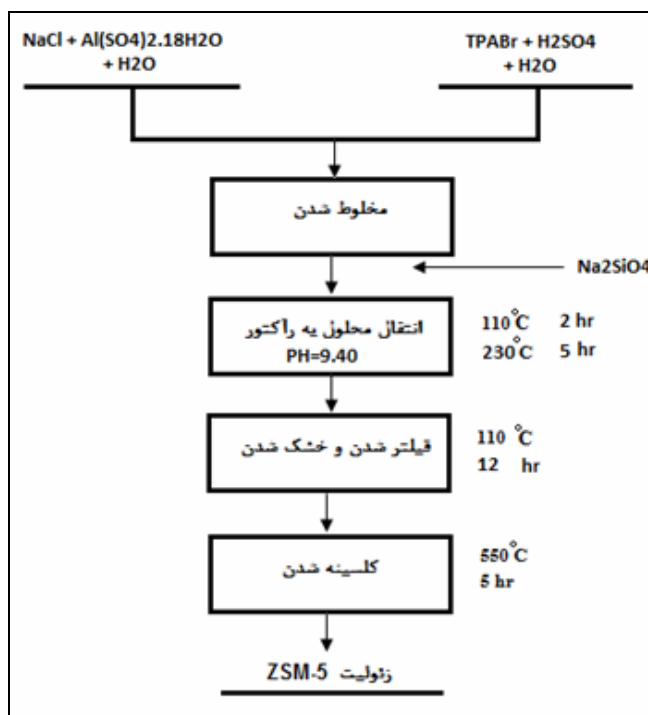
جدول ۳- ترکیب نمونه‌های سنتز شده به همراه درجه حرارت سنتز.

کد نمونه	دما (°C)	ترکیب C:SiO <sub>2</sub> :Mg	توضیحات
NSh <sub>1</sub>	۷۵۰-۸۰۰	۲:۱:۱	Composite ZSM-5/C + C <sub>black</sub> + Mg
NSh <sub>2</sub>	۷۵۰-۸۰۰	۲:۱:۲	Composite ZSM-5/C + C <sub>black</sub> + Mg
NSh <sub>3</sub>	۷۵۰-۸۰۰	۲:۱:۲/۵	Composite ZSM-5/C + C <sub>black</sub> + Mg
NSh <sub>4</sub>	۶۰۰-۶۵۰	۲:۱:۱	Composite ZSM-5/C + C <sub>black</sub> + Mg
NSh <sub>5</sub>	۶۰۰-۶۵۰	۲:۱:۱	Composite ZSM-5/C + C <sub>clinoptilolite</sub> + Mg
NSh <sub>6</sub>	۶۰۰-۶۵۰	۲:۱:۱	Composite ZSM-5/C + C <sub>ZSM-5</sub> + Mg
NSh <sub>7</sub>	۶۰۰-۶۵۰	۲:۱:۱	Composite ZSM-5/C + C <sub>MCM-48</sub> + Mg

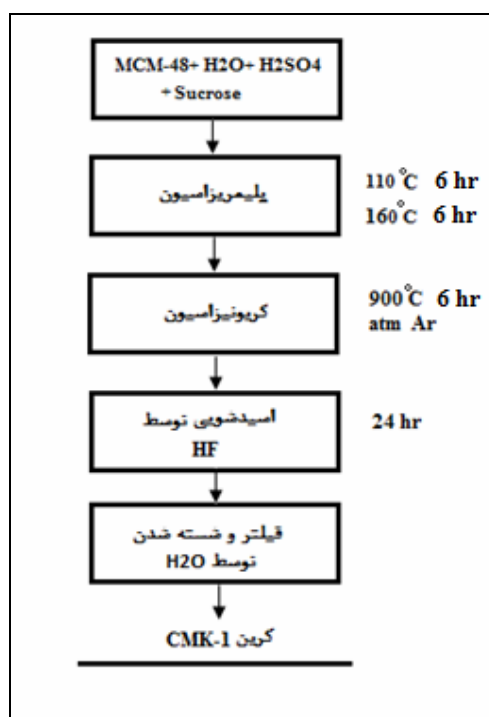
جدول ۴- داده‌های بدست آمده از BET-Plot در کربن متخلخل ناشی از قالب زئولیت کلینوپتیلولیت و ZSM-5.

متوسط قطر حفرات nm	حجم کلی حفرات cm <sup>3</sup> gr <sup>-1</sup>	مساحت سطح ویژه BET(a <sub>s,BET</sub> ) m <sup>2</sup> gr <sup>-1</sup>	ضریب ثابت (C)	نمونه
۱۵	۰/۴	۱۱۴	۴۱۰	C (clinoptilolite)
۸/۲	۰/۴	۱۹۲	۴۱۰	C (ZSM-5)

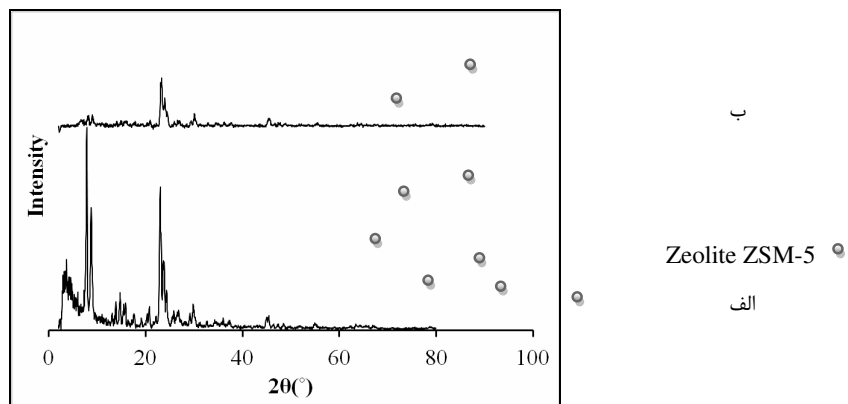
<sup>1</sup>- Loss on Ignition



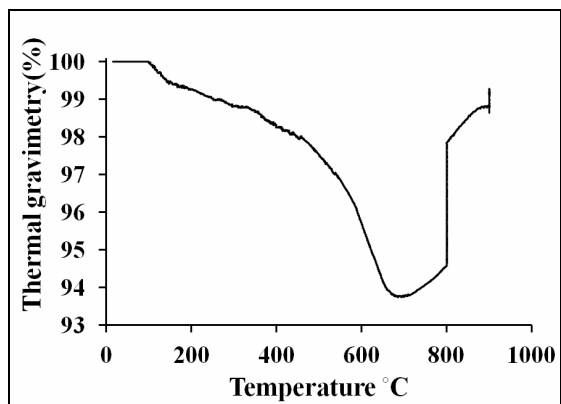
شکل ۱- شماتیک سنتز زئولیت ZSM-5



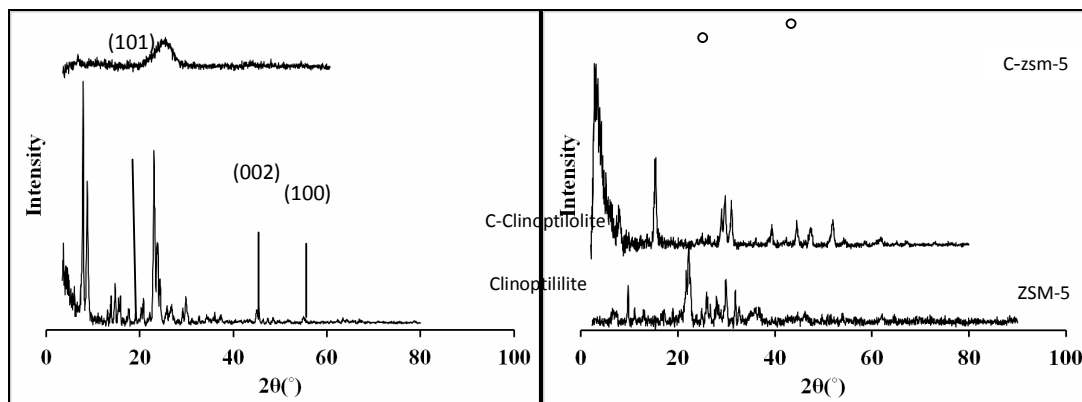
شکل ۲- شماتیک سنتز MCM-48



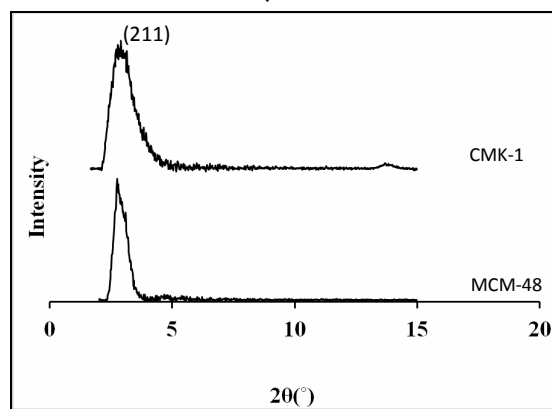
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس از، الف زئولیت ZSM-5 ب-نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5C



شکل ۴- TGA نانو کامپوزیت زئولیت ZSM-5/کربن در اتمسفر اکسیژن.

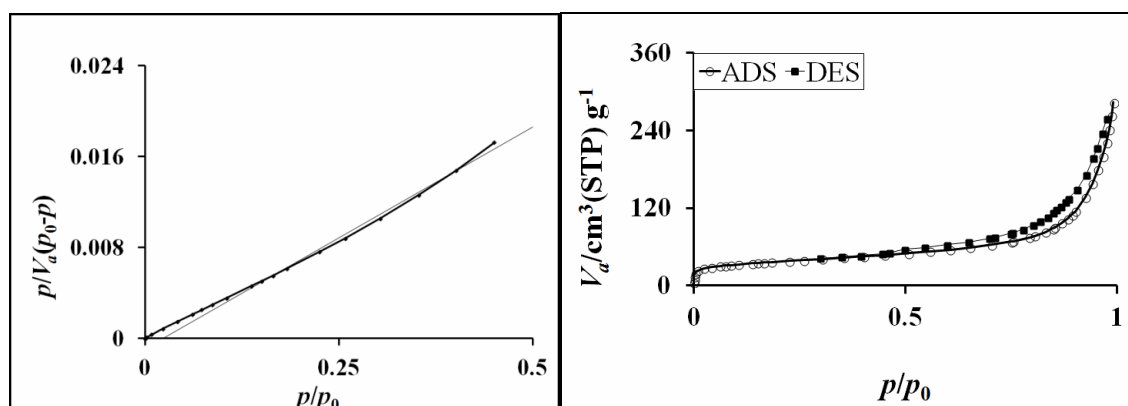


الف



ج

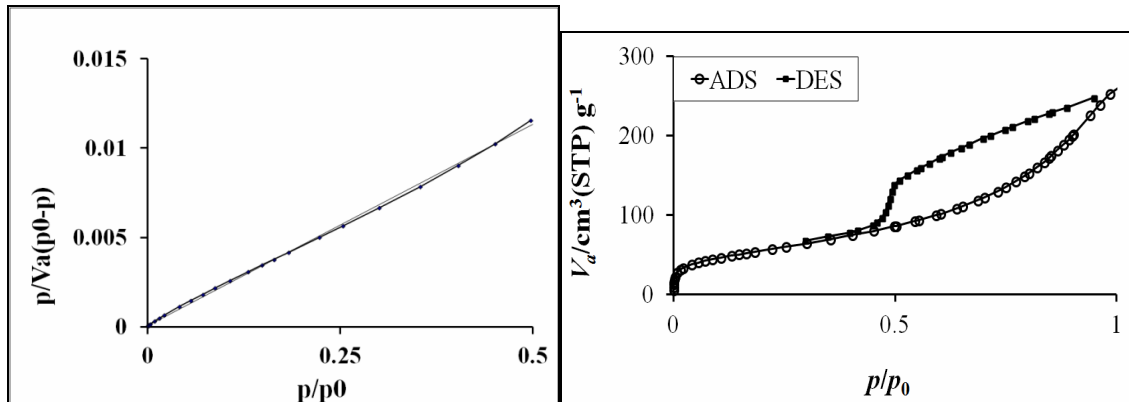
شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس از قالب‌های، الف- زئولیتسنتری ZSM-5، ب- زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت ج- مزوحفره MCM-48 به همراه کربن‌های سنتز شده بدست آمده از این قالب‌ها.



ب

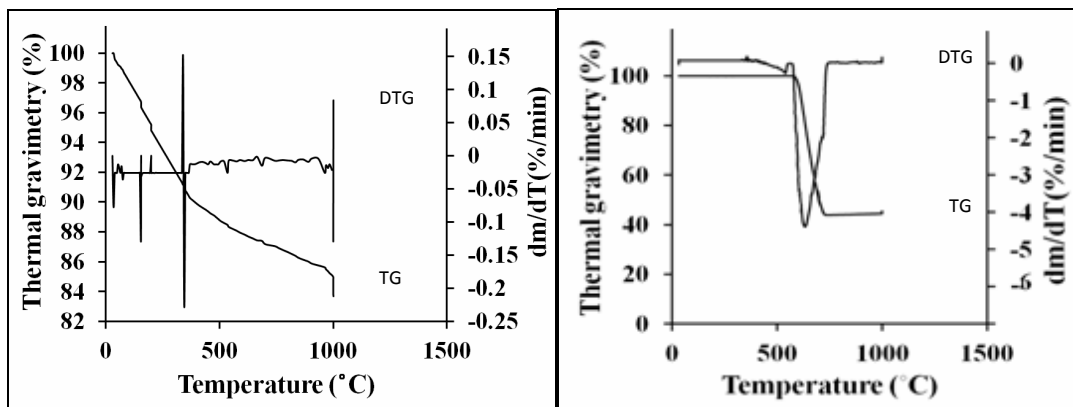
الف

شکل ۶ الف- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از کربن متخلخل بدست آمده از قالب زئولیت کلینوپتیلولیت ب) نمودار BET کربن متخلخل بدست آمده از قالب زئولیت کلینوپتیلولیت



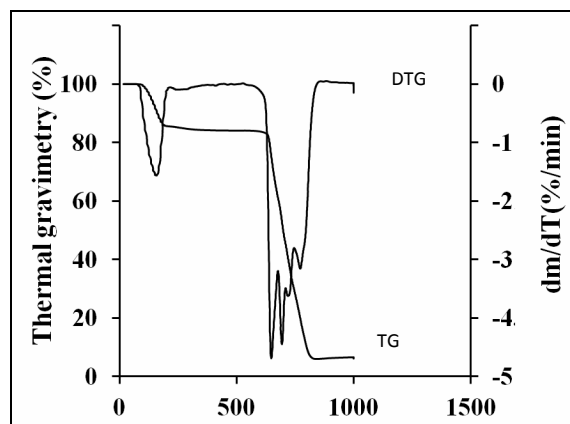
الف ب

شکل ۷ الف- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از کربن متخلخل بدست آمده از قالب زئولیت ZSM-5 (ب) نمودار BET از کربن متخلخل بدست آمده از قالب زئولیت ZSM-5



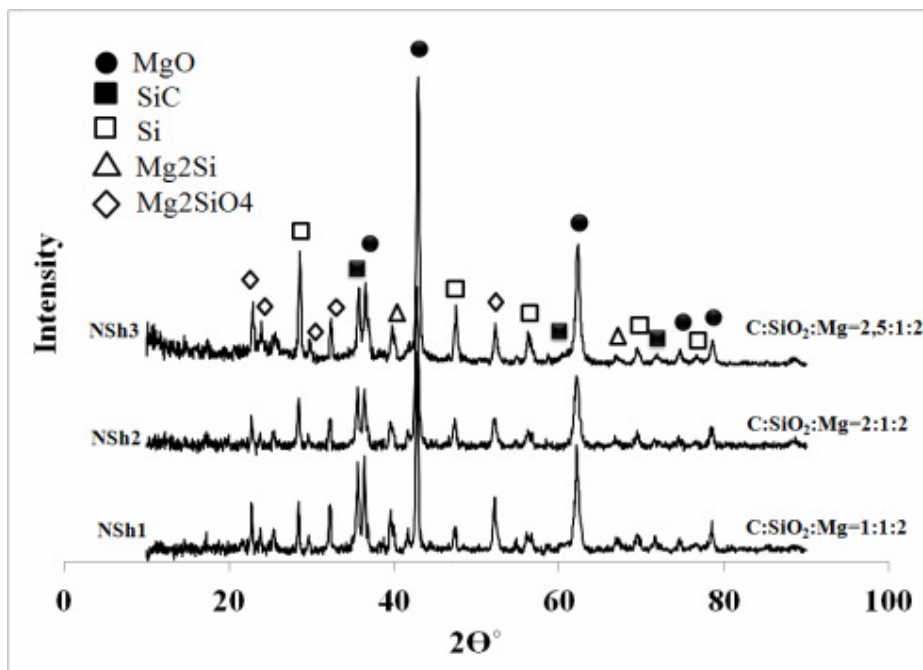
ب

الف

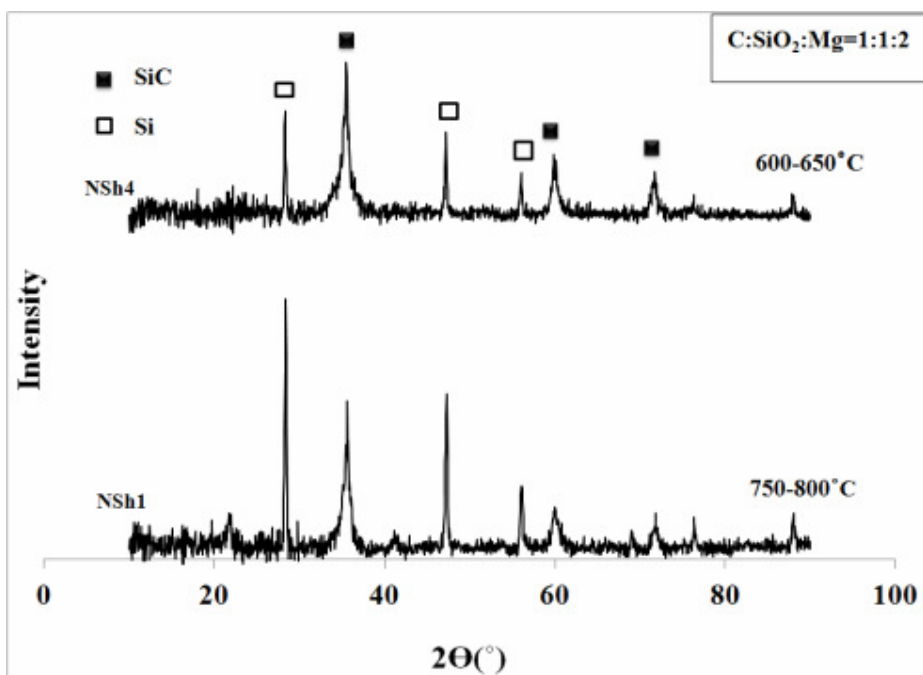


ج

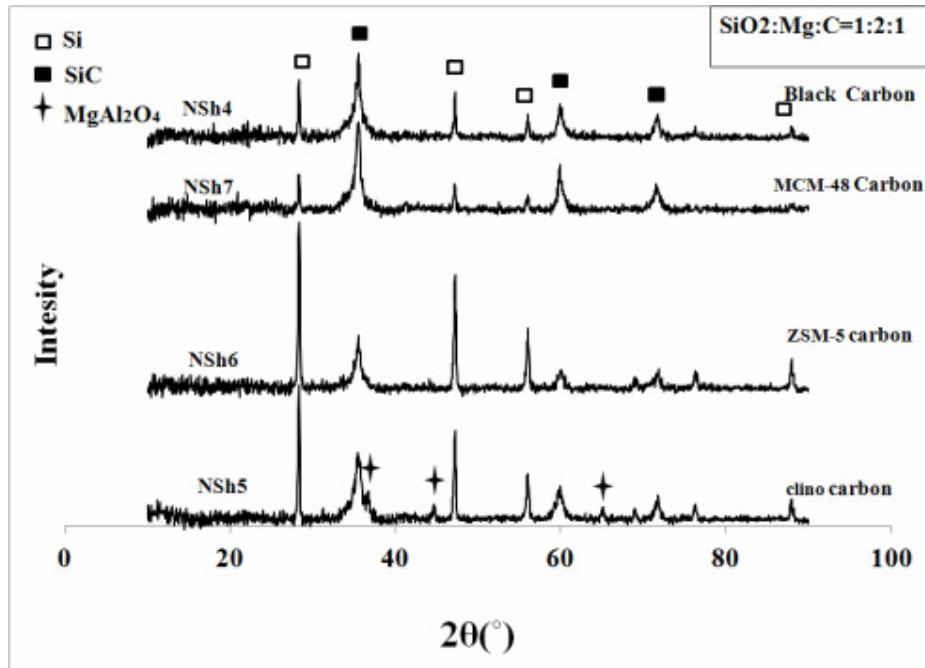
شکل ۸- TGA کربن بدست آمده از قالب‌های الف- زئولیت ZSM-5 ب- زئولیت کلینوبتیلولیتج- مزوحفره MCM-48.



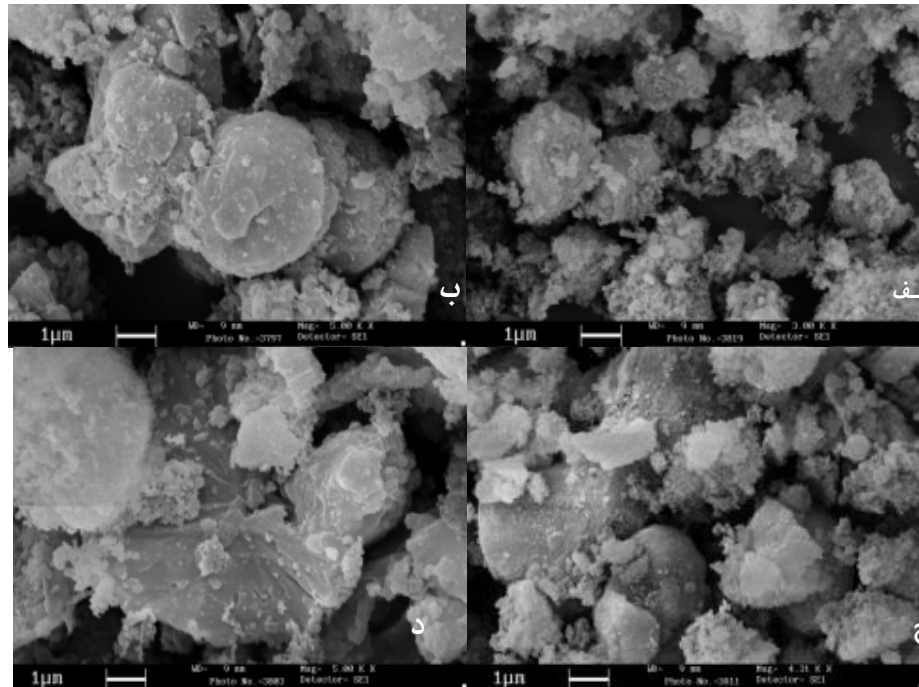
شکل ۹ - الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های NSh<sub>1</sub>، NSh<sub>2</sub> و NSh<sub>3</sub>.



شکل ۱۰- طیف پراش اشعه ایکس مربوط به الف- نمونه سنتز شده در محدوده دمایی (۷۵۰-۸۰۰)°C و ب- نمونه سنتز شده در محدوده دمایی (۶۰۰-۶۵۰)°C NSh<sub>6</sub>.



شکل ۱۱- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه‌های SiC انتخابی در محدوده دمایی C (۷۰۰-۶۵۰) پس از اسید شویی.



شکل ۱۲- تصاویر SEM کاربرد سیلیسیم سنتز شده الف-نمونه NSh<sub>4</sub>، ب- نمونه NSh<sub>7</sub>، ج- نمونه NSh<sub>5</sub>، د- نمونه NSh<sub>6</sub> در بزرگ نمایی یکسان.

