

بررسی امکان سنتز نانو کاربید سیلیسیوم با استفاده از زئولیت طبیعی، ساکاروز و کربن مزوحفره CMK-1 تحت گاز آرگون توسط فرآیند منیزیوترمال

بهنام حسینی^{۱*}، امیر عباس نوربخش^۲، سید مهدی میرهای^۳

چکیده

در پژوهش حاضر، سنتز SiC نانو ساختار از پیش سازه زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت) توسط فرآیند منیزیوترمال و در حضور کربن مزوحفره با سطح ویژه بالا (CMK-1) مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا از زئولیت طبیعی فرآوری شده (شسته شده و تعویض کاتیونی شده) به همراه ساکاروز و کربن مزوحفره CMK-1 استفاده گردید. نمونه‌ها براساس میزان کربن، نوع کربن و نوع زئولیت طبیعی فرآوری شده در دمای ۷۰۰-۷۵۰ °C به همراه منیزیم و با نرخ گرمایش ۵ °C/min و زمان نگهداری ماکزیمم ۳ ساعت تحت عملیات پخت جهت تشکیل و بررسی نانو ساختار SiC قرار گرفتند. از زئولیت طبیعی (کلینوپتیلولیت) آنالیزهای XRD، XRF و از نمونه کربن مزوحفره آنالیزهای BET، XRD و SEM/EDX صورت پذیرفت و آنالیزهای SEM/EDX و XRD از نمونه‌هایی که با استفاده از زئولیت شسته شده و تعویض کاتیونی شده‌ای که تحت عملیات پخت نهایی قرار گرفته بودند، صورت پذیرفت. نتایج بررسی‌های XRD نشان داد که تغییر در میزان کربن مزوحفره عامل اصلی در سنتز با خلوص بالا کاربید سیلیسیوم است و هم‌چنین نوع فرآوری پیش‌سازه زئولیت نقش اساسی در مقدار SiC حاصله ایفا می‌کند. نتایج بررسی‌های ریز ساختاری SEM/TEM و XRD نشان دهنده نانو ساختار بودن SiC حاصله می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کاربید سیلیسیوم نانو ساختار، مزوحفره کربنی، زئولیت کلینوپتیلولیت، احیای منیزیوترم.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

۲- دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

۳- مربی گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

*- نویسنده مسئول مقاله: B.hosseini7@gmail.com

Archive of SID

پیشگفتار

چهار وجهی‌ها از طریق اکسیژن مشترک به یکدیگر متصل می‌شوند.

در حال حاضر روش‌های متعددی برای سنتز نانو پودر SiC، از پیش‌سازهای متخلخل با سطح ویژه بالا بکار می‌رود که از آن جمله، واکنش مستقیم سیلیکون با کربن مزوحفره در دماهای بالاتر از 1200°C [۴ و ۳]، نفوذ دادن پلیمرهای آلی حاوی سیلیکون به مزوحفره سیلیکا و سپس پیرولیز به منظور سنتز مزوحفره‌ی SiC در محدوده دمایی $1000-1400^{\circ}\text{C}$ [۵] و همچنین احیای کربوترمال سیلیکای مزوحفره در دمای حدود 1400°C است [۷ و ۶]. در واقع به دلیل مشکلات مربوط به کنترل رشد دقیق دانه‌ها و همچنین زینترینگ کاربرد سیلیسیوم، ایجاد ساختار متخلخل از کریستال‌های SiC در دماهای بالا امری دشوار می‌باشد. در نتیجه ساختارهای مزوحفره SiC نظم‌دار به خوبی شکل نمی‌گیرند [۸]. از روش دیگر سنتز مزوحفره SiC، تبدیل مستقیم نانوساختارهای کامپوزیت SiO_2/C به مواد SiC مربوطه بدون از دست دادن مورفولوژی ساختار آن‌ها، فرآیند احیای منیزوترمال در دماهای پایین است. این روش احیا به طور عمده توسط منیزیم و در دماهای حدود $700-750^{\circ}\text{C}$ صورت می‌گیرد [۹ و ۸].

نوربخش و همتیان در سال ۲۰۱۲ نشان دادند که با استفاده از قالب مزوحفره‌ی MCM-48 و کربن تلقیح شده توسط پلی‌اکریل آمید و با حضور کربن سیاه و همچنین استفاده از فرآیند منیزوترمال به SiC مزوحفره با ساختاری شبیه قالب مزوحفره‌ی سیلیکاتی MCM-48 دست یافته‌اند [۱۰]. نوربخش و شکرگزار در سال ۲۰۱۴ نیز با استفاده از فورفوریل الکل به عنوان عامل کربنی تلقیح شده و زئولیت ZSM-5^8 و با حضور کربن

هدایت حرارتی بالا، مقاومت در مقابل اکسیداسیون، استحکام مکانیکی و بی‌اثر بودن شیمیایی کاربرد سیلیسیوم (SiC) کاربردهای گوناگونی را در زمینه‌های بیومواد، دستگاه‌های نیمه رسانا در دمای بالا، کاتالیزورهایی با وزن سبک و استحکام بالا به این ماده می‌دهد. به ویژه جهت کاربرد کاتالیتیکی اگر بتوان این ماده را با مساحت سطح متوسط ($20-100\text{ m}^2/\text{g}$) و توزیع مناسب منافذ بدست آورد، انتخابی مطمئن به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن می‌باشد و با توجه به این موضوع در سالیان اخیر سنتز SiC با سطح ویژه بالا بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱]. این توجهات به دلیل سطح ویژه بالا، نحوه توزیع و اندازه تخلخل‌ها جهت کاربردهای کاتالیستی، جذب و جداسازی می‌باشد. یکی از کارآمدترین روش‌ها جهت سنتز مواد غیر اکسیدی با سطح ویژه بالا، استفاده از نانو ساختارها بوده است. از بین این مواد می‌توان به زئولیت‌ها و مواد متخلخل کربنی اشاره نمود. اکثر مواد نانو متخلخل کربنی اندازه تخلخل و ساختار متغیر دارند که با استفاده از مواد مزوساختار سیلیکاتی مناسب به عنوان پیش‌ساز سنتز می‌شوند. کربن‌های مزوحفره‌ای دارای چندین ساختار متفاوت، با استفاده از پیش‌سازهای مزوحفره سیلیکایی از جمله MCM-48^4 ، HMS^5 ، SBA-15^6 و MCF^7 به عنوان پیش‌ساز سنتز می‌شوند [۲].

زئولیت‌ها ساختمانی از پلیمرهای معدنی که دارای ساختار چهار وجهی بوده و ساختمان کلی این چهار وجهی به صورت TO_4 است که در آنها ممکن است T یک عنصر سه ظرفیتی مانند Al، B، Ga و یا چهار وجهی نظیر Si و Ge و یا پنج ظرفیتی مثل P باشد و کلیه این

⁴. Mobil Composition of Matter No. 48

⁵. Hexagonal mesoporous silica

⁶. Santa Barbara Amorphous-15

⁷. Mesostructured cellular foam

⁸. Zeolite Socony Mobil-5

نظر ابتدا، ۱ گرم MCM-48 وزن شد و به داخل بشر منتقل گردید سپس به آن، محلول حاوی ۵ میلی لیتر آب دو بار تقطیر، ۱/۲۵ گرم ساکاروز (۳/۶۵ میلی مول) و ۰/۱۴ گرم سولفوریک اسید (۱/۴ میلی مول، ۰/۹۸٪) اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا مخلوط کاملاً یکنواخت گردد. این مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۰ °C و سپس در دمای ۱۶۰ °C به مدت ۶ ساعت در داخل آن، خشک گردید.

در مرحله دوم، برای پلیمریزه شدن بهتر ساکاروز در حفرات MCM-48، مجدداً به مخلوط حاصل ۵ میلی لیتر آب دو بار تقطیر، ۰/۷۵ گرم ساکاروز (۲/۱۹ میلی مول) و ۰/۰۸ گرم سولفوریک اسید (۰/۷۹ میلی مول، ۰/۹۸٪) اضافه و مخلوط مجدداً به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۰ °C و ۱۶۰ °C در خشک کن قرار گرفت. کامپوزیت سیلیکا-کربن به دست آمده به مدت ۶ ساعت در دمای ۹۰۰ °C تحت گاز آرگون قرار گرفت تا کربونیزه شود. در مرحله آخر برای انحلال قالب (MCM-48)، جامد سیاه رنگ حاصل به مدت ۲۴ ساعت با محلول هیدروفلوئوریک اسید ۱۰ مولار هم زده شد. سپس مخلوط توسط قیف بوختر صاف گردید و جامد باقی مانده با مقدار زیادی آب دوبار تقطیر شستشو داده شد [۱۳].

فرآوری ژئولیت

ژئولیت شسته شده

به دلیل وجود یک سری ناخالصی‌های نامطلوب درون ژئولیت طبیعی، ابتدا ژئولیت توسط فرآیند رفلاکس (فرآیندی برای جلوگیری از فرار مواد حلال، میعان) در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۴۸ ساعت تحت شستشو قرار گرفت که به ازای هر گرم ژئولیت، ۵۰ میلی لیتر آب ۲ بار تقطیر مورد استفاده قرار گرفت.

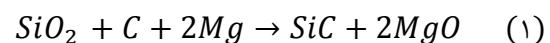
ژئولیت تعویض کاتیونی شده

مزوحفره (CMK-1^۹) و هم‌چنین استفاده از فرآیند منیزوترمال به SiC با سطح ویژه بالا دست یافتند [۱۱].

در تحقیق حاضر، امکان سنتز نانو ساختار SiC با استفاده از پیش سازه ژئولیت طبیعی، ساکاروز بعنوان عامل تلقیح کننده کربن و کربن مزوحفره (CMK-1) با استفاده از فرآیند منیزوترمال بررسی گردیده است. نتایج بررسی‌های ریز ساختاری SEM/TEM و XRD نشان دهنده نانو ساختار بودن SiC حاصله می باشد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز CMK-1، به ترتیب شامل تتراایتل ارتوسیلیکات (مرک) به عنوان منبع سیلیس، ساکاروز (مرک) به عنوان منبع کربن، اسید سولفوریک به عنوان عامل تلقیح کننده، هیدروفلوریک اسید، ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) به عنوان سورفکتانت، آمونیاک (مرک)، پودر منیزیم (مرک) و اتانول صنعتی به منظور تهیه نانو ذرات کاربید سیلیسیوم و هم‌چنین کلینوپتیلولیت طبیعی به منظور تامین سیلیس استفاده شد. جهت سنتز نمونه‌های SiC از فرآیند منیزوترمال و مطابق با واکنش زیر و با توجه به دیگرام الینگهام و این موضوع که احیاء SiO₂ نسبت به Al₂O₃ سریع‌تر صورت می‌پذیرد، استفاده گردید.



در رابطه فوق از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به عنوان نقش پیش سازه SiO₂، ساکاروز تلقیح شده و مزوحفره CMK-1 به عنوان منابع کربنی و پودر منیزیم به عنوان عامل احیا کننده مورد استفاده قرار گرفت.

سنتز کربن مزوحفره CMK-1

در این روش از مزوحفره سیلیکاتی MCM-48 به عنوان قالب استفاده شد [۱۲]. برای تهیه مزوحفره مورد

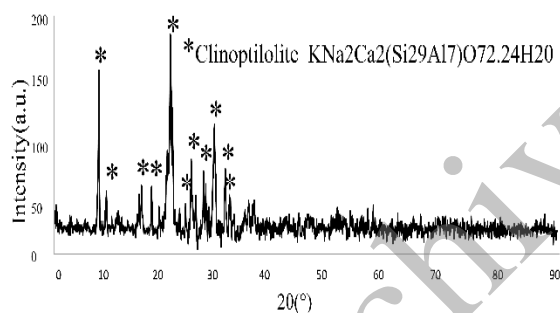
^۹CMK : Mesoporous carbon materials with ordered crystalline structure

با توجه به رابطه (۱) نقش پیش سازه SiO_2 را زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، جهت منابع کربنی از ساکاروز تلقیح شده و مزوحفره-1 CMK و پودر منیزیم به عنوان عامل احیا کننده مورد استفاده قرار گرفت.

نتایج و بحث

بررسی الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت طبیعی

الگوی پراش اشعه ایکس از زئولیت طبیعی در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص زئولیت کلینوپتیلولیت طبیعی در محدوده $2\theta = 9-35^\circ$ قرار گرفته است. الگوی پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که فاز عمده، مربوط به زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت می‌باشد و بقیه فازها به دلیل میزان کم آن‌ها (کمتر از ۵٪ وزنی) در الگوی زیر قابل مشاهده نیست.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس زئولیت طبیعی

به منظور تعویض کاتیونی زئولیت طبیعی، یک گرم از پودر زئولیت را به درون بالن رفلاکس منتقل کرده و ۵۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار آمونیوم کلرید به آن اضافه گردید و به مدت ۴۸ ساعت تحت رفلاکس قرار گرفت. سپس جامد بدست آمده تحت عملیات شستشو قرار گرفت که به منظور خارج کردن سدیم از محلول با مقادیر زیادی آب ۲ بار تقطیر شستشو داده شد. فرآیند فوق ۳ بار تکرار شد تا خروج یون‌های نامطلوب به طور کامل صورت پذیرد.

فرمولاسیون نمونه‌های تهیه شده جهت سنتز SiC

با توجه به رابطه (۱) و جدول شماره ۱، نمونه‌هایی با نسبت استوکیومتری، ۱.۵ برابر و ۲ برابر استوکیومتری برای میزان کربن مورد مصرف برای زئولیت شسته شده و تعویض کاتیونی شده انتخاب گردید که در تمامی نمونه‌ها، نسبت زئولیت، پودر منیزیم و برابری استوکیومتری رعایت گردید و پس از مخلوط کردن مکانیکی، تحت عملیات پخت در دمای 750°C قرار گرفتند. جهت سنتز نمونه‌های SiC از فرآیند منیزوترمال مطابق با واکنش (۱) استفاده و با توجه به دیاگرام الینگهام احیاء SiO_2 نسبت به Al_2O_3 سریع‌تر صورت می‌پذیرد. با توجه به افزایش دما تا حدود 2000°C احتمالاً قسمتی از فرآیند توسط فرآیند کربوترمال صورت گرفته است [۱۴].

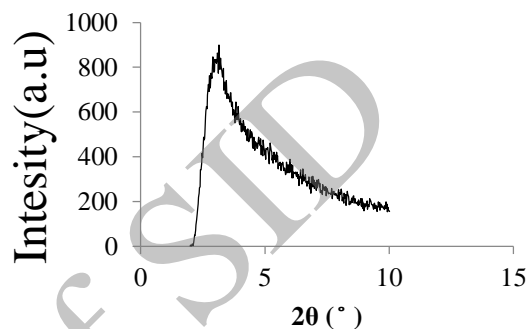
جدول ۱- ترکیبات شیمیایی تهیه شده جهت سنتز SiC بر حسب گرم

No.	Sample Code	SiO_2	SUCROSE	CMK-1	Mg	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	C/ SiO_2
1	E.Z.S	0.7688	0.3653	0.0576	0.6227	3.80	1.13
2	E.Z.1.5S	0.7688	0.548	0.0864	0.6227	3.80	1.69
3	E.Z.2S	0.7688	0.7325	0.1152	0.6227	3.80	2.26
4	L.Z.S	0.6885	0.3280	0.0570	0.5577	3.27	1.13
5	L.Z.1.5S	0.6885	0.492	0.0855	0.5577	3.27	1.67
6	L.Z.2S	0.6885	0.656	0.114	0.5577	3.27	2.26

مشخصه یابی کربن مزوحفره CMK-1

بررسی الگوی پراش اشعه ایکس

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس در زاویه کم از مزوپور کربنی CMK-1 را نشان می‌دهد. با پلیمریزه شدن ساکاروز در حضور MCM-48، ساختار مزوپور تا حد زیادی حفظ شده است. کاهش در شدت پیک مزوحفره کربنی CMK-1، به کاهش نظم ساختار نسبت به ساختار میزبان (MCM-48) نسبت داده می‌شود.

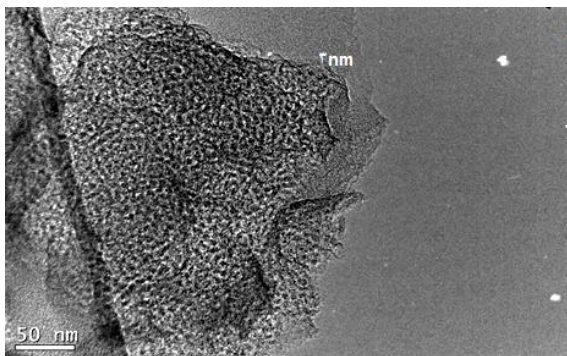


شکل ۲ - الگوی پراش اشعه ایکس در زاویه کم از مزوپور کربنی CMK-1

بررسی ریز ساختار مزوپور کربنی CMK-1 توسط

میکروسکوپ الکترونی عبوری

نتایج بررسی‌های ریز ساختاری از پودر CMK-1 به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری در شکل ۳ نمایش داده شده است. همان گونه که ملاحظه می‌گردد، ساختار متخلخل با قطر حفره ۳-۴ نانومتر قابل مشاهده می‌باشد. که با اطلاعات بدست آمده از جدول BET همخوانی دارد.



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM): مزوپور کربنی CMK-1

بررسی الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز

شده

شکل‌های (۴)، (۵) و (۶) الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهند. با توجه به الگوهای پراش اشعه ایکس حاصله از نمونه‌های با ژئولیت شسته شده و ژئولیت تعویض کاتیونی شده چنین استنباط می‌گردد که در نمونه‌ایی که از ژئولیت شسته شده برای واکنش استفاده شده است، وجود عناصر گداز آور قلیایی همچون Na, Ca, K سبب به وجود آمدن فاز مذاب در حین انجام واکنش شده و اجازه تکمیل شدن واکنش را نداده است. اما در نمونه‌ایی که با استفاده از ژئولیت تعویض کاتیونی شده برای انجام واکنش استفاده گردید، به دلیل خروج تقریبی تمام مواد گداز آور، واکنش بین مواد اولیه تقریباً به طور کامل صورت پذیرفته است.

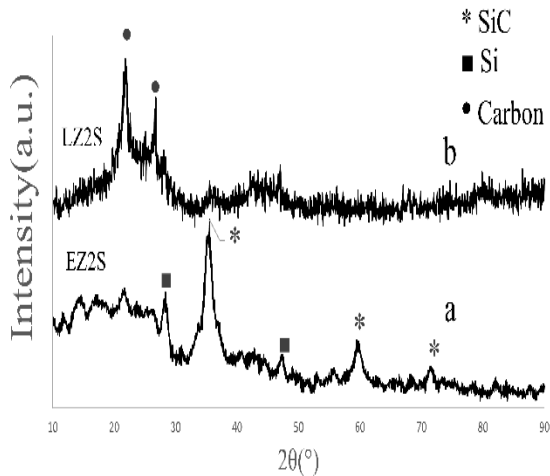
بررسی سطح ویژه مزوحفره کربنی با استفاده از

روش BET

نتایج BET از مزوپور کربنی CMK-1 در جدول ۲ نشان می‌دهد که سطح ویژه، حجم حفره و قطر حفره نسبت به مزوپور سیلیکاتی MCM-48 افزایش یافته است. در واقع در مزوپور سیلیکاتی MCM-48 دیواره‌ها ضخامتشان بیش‌تر از حفرات بود، پس در نتیجه در سنتز CMK-1 با کپی برداری از ساختار MCM-48 دیواره‌ها حذف گردیده و سطح ویژه، حجم حفره و قطر حفره افزایش یافته است.

جدول ۲ - بررسی تخلخل نمونه

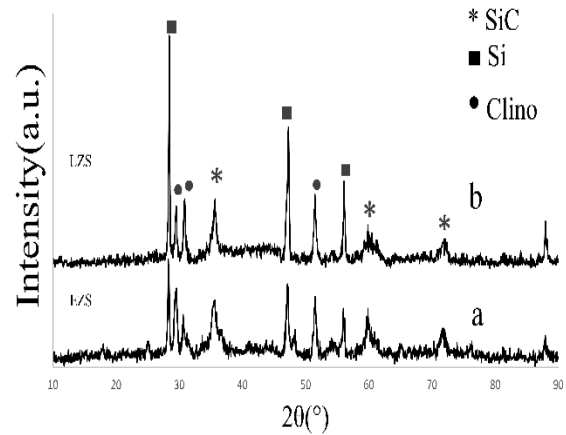
قطر حفره (nm)	حجم حفره (cm^3/g)	مساحت سطح BET (m^2/g)	ترکیب
۳	۰/۵	۵۹۰	MCM-48
۴	۰/۶	۶۵۹	CMK-1



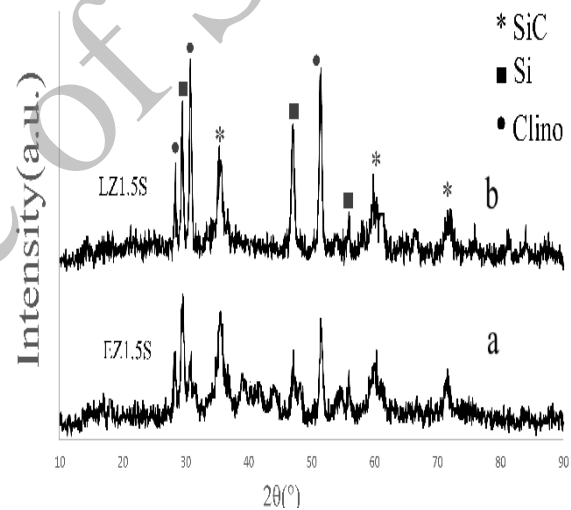
شکل ۶- الگوی پراش اشعه ایکس (a) زئولیت طبیعی شسته شده (LZ2S)، (b) تعویض کاتیونی شده با نسبت ۲ برابر استوکیومتری کربن (EZ2S)

بررسی آنالیز عنصری زئولیت طبیعی

با توجه به سری هافمیستر و بررسی‌های صورت گرفته بر روی آنالیز عنصری زئولیت طبیعی، می‌توان به این موضوع پی برد که کلرید آمونیوم گزینه مناسبی برای جایگزینی عناصر سری قلیایی است. طبق سری هافمیستر هیچ یک از کاتیون‌های موجود توانایی تبادل با آهن را نداشته که این موضوع در جدول ۳ کاملاً مشهود است [۱۵]. شایان ذکر است که در این سری هیچ تبدالی برای آهن قرار داده نشده است و این موضوع با توجه به آنالیز فوق کاملاً مشهود است که قلیایی‌هایی همچون کلسیم، سدیم و پتاسیم حذف گردیده؛ اما در مقدار عنصر آهن هیچ گونه تغییری رخ نداده است.



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس (a) زئولیت طبیعی شسته شده (LZS)، (b) تعویض کاتیونی شده با نسبت استوکیومتری (EZS)



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس (a) زئولیت طبیعی شسته شده (LZ1.5S)، (b) تعویض کاتیونی شده با نسبت ۱.۵ برابر استوکیومتری کربن (EZ1.5S)

جدول ۳- آنالیز عنصری از زئولیت

Clinoptilolite	ترکیب	Si	Al	K	Ca	Na	Fe	LOI	Total
شسته شده	(%wt)	68.01	9.30	4.14	4.14	1.89	2.04	8.64	99.91
تعویض کاتیونی شده	(%wt)	72.56	9.76	-	-	-	2.08	11.93	99.99

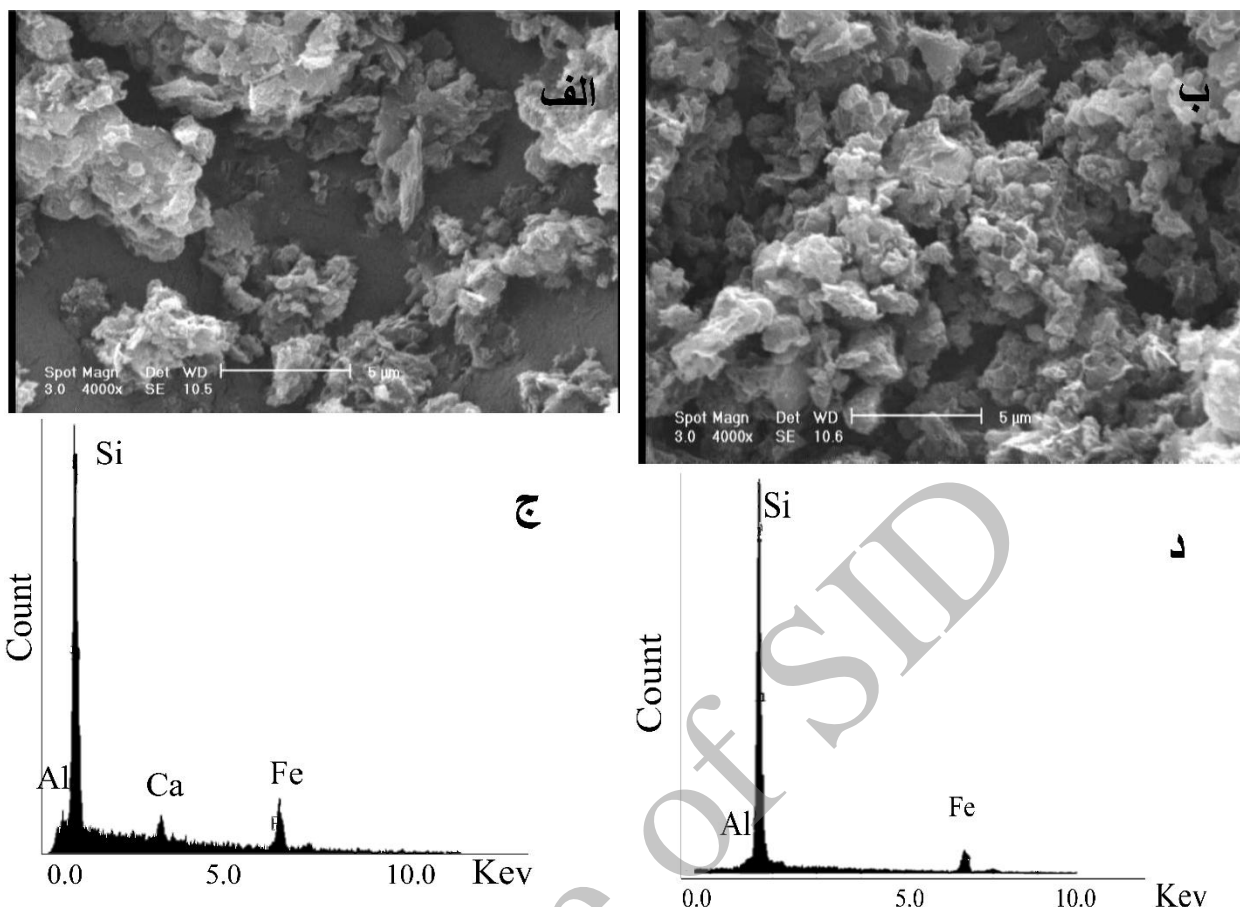
کربن به همراه زئولیت طبیعی شسته شده، به طور عمده فاز آمورف وجود دارد.

در شکل ۷-د) الگو حاصله از سنتز SiC با استفاده از زئولیت تعویض کاتیونی شده، مشاهده می گردد که تقریباً تمامی عناصر قلیایی، همانند سدیم، کلسیم و پتاسیم حذف شده که این موضوع به انجام واکنش به نحو مناسبتر کمک می کند، به شکلی که گازهای بوجود آمده درون واکنش به راحتی از درون پودر خارج شده و واکنش به سمت تولید SiC پیش می رود. به همین دلیل در زئولیت طبیعی تعویض کاتیونی شده با توجه به تامین عامل کربنی، پیکهای شاخص کاربرد سیلیسیوم تشکیل گردید.

بررسی ریز ساختار نمونه های SiC سنتز شده توسط SEM/EDS

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از دو نمونه (LZ2S, EZ2S) که دارای مقادیر بهینه و کمینه SiC با توجه به ملاحظات آنالیز تفرق اشعه ایکس می باشد را نشان می دهد. با توجه به نتایج بدست آمده از الگوهای پراش اشعه X نمونه ها، مشخص گردید که نمونه بهینه برای رسیدن به فاز SiC در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد نمونه حاوی ۲ برابر استوکیومتری کربن به همراه زئولیت تعویض کاتیونی شده (EZ2S) بوده و نمونه ۲ برابر استوکیومتری با زئولیت شسته شده (LZ2S)، نمونه کمینه می باشد که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نقاط ذوب و پودر حاصله در ۲ نمونه مشخص شده است.

در شکل ۷-ج) الگو حاصله از SiC سنتز شده با استفاده از زئولیت شسته شده، مشاهده می کنیم که بعد از شستشو، میزان قابل ملاحظه ای آهن و عناصر قلیایی دیگر درون ساختار زئولیت وجود دارد. این میزان قلیایی به همراه آهن سبب بوجود آمدن فاز مذاب در نمونه می گردد. به همین دلیل در واکنش 2 برابر استوکیومتری



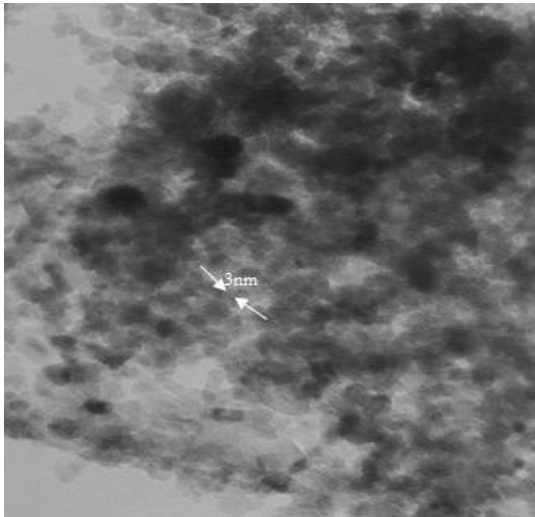
شکل ۷- الف) تصویری میکروسکوپ الکترونی روشی از نمونه EZ,2S و جواب بهینه، ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روشی از نمونه LZ,2S، ج) آنالیز EDS از نمونه SiC سنتز شده با زئولیت شسته شده، د) آنالیز EDS از نمونه سنتز شده با زئولیت تعوض کاتیونی شده

با توجه به الگوهای EDS از زئولیت شسته شده و تعویض کاتیونی شده به وضوح مشاهده می‌گردد، عناصر قلیایی که سبب بوجود آمدن فاز مذاب شده و مقدار آن نیز در نمونه‌ها زیاد بوده، حذف شده که همین موضوع می‌تواند دلیل اصلی تشکیل بیش‌تر SiC در این نمونه‌ها باشد. این موضوع ارتباط مستقیمی با سری هافمیستر دارد.

با توجه به بررسی‌های ترمودینامیکی و سینتیکی صورت گرفته شده، به نظر می‌رسد که دمای آدیباتیک طبق جدول ۴ در حدود $1748-2390^{\circ}\text{C}$ است. دماهای زیر بیانگر این موضوع هستند که احتمال وجود فاز مذاب در نمونه‌هایی که حاوی مقادیر بالایی عناصر قلیایی می‌باشد، زیاد است [۱۶].

جدول ۴- دمای آدیباتیک واکنش‌ها

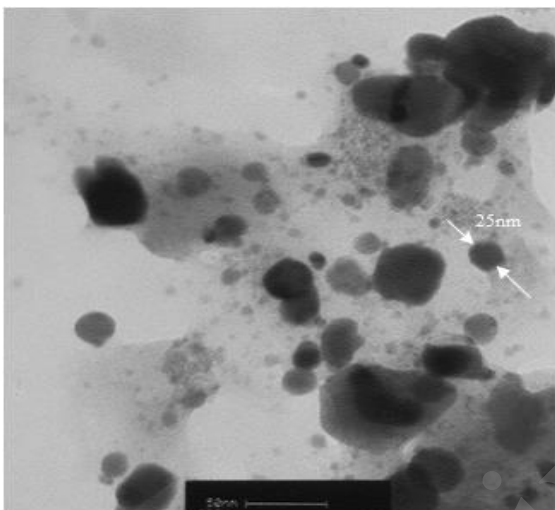
Reaction System	Adiabatic Temperature
$1)\text{SiO}_2 + \text{C} + 2\text{Mg}$	2393.2
$1)\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Mg}$	2125.3
$1)\text{SiO}_2 + 3\text{C} + 2\text{Mg}$	1916.2
$1)\text{SiO}_2 + 4\text{C} + 2\text{Mg}$	1748.5



بررسی ریز ساختار نمونه SiC سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری

جهت بررسی نانو ساختار بودن SiC حاصله، از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده گردید. شکل ۸ تصاویر TEM از کاربید سیلیسیوم سنتز شده با استفاده از زئولیت طبیعی تعویض کاتیونی شده در بزرگنمایی 50 nm را نشان می‌دهد. پودر کاربید سیلیسیوم سنتز شده از ذراتی با اندازه 10-35nm تشکیل شده است.

هم‌چنین با توجه به روش شرر اصلاح شده رابطه (۲) و با استفاده از رابطه زیر نیز اندازه کریستال‌های SiC سنتز شده جدول (۵) مورد بررسی قرار گرفت [۱۷].



$$\ln\beta = \ln\frac{k\lambda}{L} + \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) \quad (2)$$

شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نمونه بهینه

جدول ۵- اطلاعات مربوط به معادله شرر اصلاح شده

Var.	Pos(2θ)	β (FWHM)	K	λ(nm)	L(nm)
Peak1	35.5350	0.0103	0.89	0.15405	16.35
Peak2	59.70	0.0172	0.89	0.15405	15.79
Peak3	71.5468	0.0172	0.89	0.15405	25.15

نتایج، تطابق مناسبی با بررسی‌های ریز ساختاری توسط TEM را نشان داد.

نتیجه گیری

نشان داد که میزان کربن بیشتر برای زئولیت تعویض کاتیونی شده سبب پیشرفت واکنش به سمت سنتز SiC شده در حالی که در زئولیت شسته شده از یک حدی به بعد باعث ایجاد فاز مذاب درون نمونه گردید و به دلیل هم‌زمانی دو واکنش کربوترمال و منیزوترمال، خروج گاز CO با تشکیل روبرو شده و میزان SiC حاصله افت می‌نماید.

۴. بررسی‌های TEM و آنالیز شرر اصلاح شده نانو ساختار بودن SiC حاصله یا سایز کریستال‌های حدود 15-30 nm را تأیید نمود.

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 : anew route to produce high surface area SiC", *Ceramic International*, Vol. 29, pp 1-7, 2002.
2. S. Hoon, S. Jun and R. Ryoo, "synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieves CMK-1" *Mesoporous Materials*, 44, 153-158, (2001)
3. Zh. Liu, W. Shen, W. Bu, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, L. Li, J. Shi and S. Tan, "Low- temperature formation of nanocrystalline β -SiC with high surface area and mesoporosity via reaction of mesoporous carbon and silicon powder", *Microporous Mesoporous Mater*, Vol. 82, pp. 137-145, 2005.
4. Y. Shi, Y. Wan and D. Zhao, "Ordered mesoporous non-oxide materials", *Chemical Society Review*, Vol. 40, pp. 3854-3878, 2011.
5. Y.F. Shi, Y. Meng, D.H. Chen, S.J. Cheng, P. Chen, T.F. Yang, Y. Wan and D.Y. Zhao, "Highly ordered

۱. بررسی نتایج آنالیز XRD نمونه‌ها نشان داد که سنتز SiC با استفاده از زئولیت تعویض کاتیونی شده نسبت به زئولیت شسته شده نتیجه بهتری خواهد داشت.

۲. نتایج نشان داد که در احیای سیلیکا علاوه بر منیزیم که آغازگر واکنش می‌باشد و در فرآیند خود احتراق سنتز منیزوترمال SiC نقش اساسی ایفا می‌کند، کربن نیز از یک دمای به بعد در فرآیند کربوترمال SiC موثر است.

۳. نتایج بررسی‌های XRD برای نسبت‌های مختلف کربن با زئولیت طبیعی فرآوری شده

mesoporous silicon carbide ceramics with large surface areas and high stability", *Advanced Functional Materials*, Vol. 16, pp. 561-567, 2006.

6. G.Q. Jin and X.Y. Guo, "Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 60, pp. 207-212, 2003.
7. 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, pp. 3877-3884, 2004.
8. B. Zhao, H. Zhang, H. Tao, Z. Tan, Zh. Jiao and M. Wu, "Low temperature synthesis of mesoporous silicon carbide via magnesiothermic reduction", *Materials Letters*, Vol. 65, pp. 1552-1555, 2011.
9. Y. Shi, F. Zhang, Y.S. Hu, X. Sun, Y. Zhang, H.I. Lee, L.D. Chen and G. Stucky, "Low-temperature pseudo orphic transformation of ordered hierarchical macro-mesoporous SiO₂/C nanocomposite to SiC via magnesiothermic reduction", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, pp. 5552-5553, 2010.

۱۰. م.همتیان و ا.انوریخس، "بررسی سنتز سیلیکون کاربرد نانوسایز با استفاده از پیش سازه نانو کامپوزیت اکریل آمید و SBA-15"، دانشکده مواد، دانشگاه نجف آباد، پایان نامه کارشناسی ارشد، زمستان ۱۳۹۰.
۱۱. ب.شکرگزار، ا.انوریخس و ر.ابراهیمی، "سنتز دما پایین SiC از پیش سازه نانو کامپوزیت ژئولیت ZSM-5 / فورفوریل الکل با استفاده از فرآیند احیای منیزیوترمال"، نهمین کنگره سرامیک ایران، ۱۳۹۲.
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. 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.
14. Z.Saeedifar and A.A.Nourbakhsh, "Low-temperature Magnesiothermic Synthesis of Mesoporous Silicon Carbide from an MCM-48/Polyacrylamide Nanocomposite Precursor", *J. Mater. Sci. Technol*, 1-6, 2013
15. N. Vlachy, B. jagoda-Cwiklik, R. Vacha, D. Touraud, P. Jungwirth and W. Kunz, " Hofmeister series and specific interactions of charged headgroups with aqueous ions", *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.146, pp 42-47, 2009.
16. S. Niyomwas, "The effect of carbon mole ratio on the fabrication of silicon carbide from SiO₂-C-Mg system via self-propagating high temperature synthesis", *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, Vol. 30, pp. 227-231, 2008.
17. A.Monshi, M.R.Foroughi and M.R.Monshi, "Modified Scherre Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD", *World Journal Of Nano Science and Engineering* ,Vol. 2,pp 154-160,2012

Archive