

## بررسی سنتز دما پایین کاربید بور نانوساختار به روش منیزوترمال با استفاده از CMK-3 و کربن متخلخل بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت

پروانه عسگریان<sup>۱</sup>، امیرعباس نوربخش<sup>۲</sup>، رضا ابراهیمی کهریز سنگی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، <sup>۲</sup> دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرضا

Parvaneh\_asgarian@yahoo.com

**چکیده:** در این پژوهش، سنتز کاربیدبور نانو ساختار با استفاده از کربن‌های متخلخل بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (Cclinoptilolite) و SBA-15 (CMK-3) توسط فرآیند احیاء منیزوترمال مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش‌ها در نسبت‌های جرمی مختلف اکسید بور، کربن و منیزیم در اتمسفر آرگون در محدوده دمایی  $700^{\circ}\text{C}$  انجام شد. در فرآیند سنتز به روش منیزوترمال، خواص پیش‌سازهای SBA-15، زئولیت کیلینوپتیلولیت و کربن‌های بدست آمده از این دو پیش‌ساز، توسط BET، XRD، TGA و SEM مشخصه‌یابی شد. همچنین پس از تهیه و شناسایی کربن متخلخل، تاثیر میزان کربن در سنتز کاربیدبور مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه آنالیز فازی XRD از نمونه‌ها با منابع کربنی متفاوت در راستای سنتز کاربیدبور نشان داد پیش‌ساز مورد استفاده و نوع کربن فاکتورهای مهمی در سنتز کاربیدبور می‌باشند.

**کلید واژه:** کاربیدبور، منیزوترمال، CMK-3، کربن متخلخل، زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت.

### ۱- مقدمه

کاربیدبور متعلق به گروه مواد سخت غیرفلزی و معروف به الماس سیاه است. این ترکیب دارای رنگ تیره مایل به سیاه با ساختار رمبوهدرال می‌باشد [۱ و ۲]. این ماده بعد از الماس و نیتريدبور مکعبی سخت‌ترین ماده شناخته شده است. کاربیدبور از جمله مواد دیرگداز با دمای ذوب حدود  $2450^{\circ}\text{C}$  و دمای جوش  $3500^{\circ}\text{C}$  می‌باشد همچنین دارای چگالی  $2.52\text{gr/cm}^3$  است [۳]. این ماده دارای تافنس در محدوده  $2/9-3/7\text{ MPa/m}^{1/2}$ ، مدول یانگ  $450-470\text{ GPa}$ ، استحکام  $300-360\text{ MPa}$  و مقاومت به ترک  $3/0-3/7\text{ MPa/m}^{1/2}$  می‌باشد [۴ و ۵]. به دلیل سختی بالا و چگالی پایین، صفحات زره‌ای سبک وزن را به منظور حفاظت هلی کوپتر، هواپیماها و جلیقه‌های ضدگلوله را می‌توان از جنس کاربیدبور ساخت. پایداری شیمیایی، سختی و مقاومت پوششی بالای کاربیدبور باعث شده است که از این ماده برای ساخت محفظه‌های شیمیایی مختلف در معرض اسیدها و بازها استفاده شود. دانسیته پایین به همراه گرمای احتراق بالا، این ماده را به عنوان سوخت مفید برای موشک‌ها مطرح ساخته است [۱ و ۶]. کاربیدبور به دلیل جذب نوترون، خنثی بودن شیمیایی، پایداری تشعشعی و دیرگدازی بالا، امروزه به طور وسیعی در حفاظت و کنترل راکتورهای هسته‌ای به کار می‌رود [۷].

اگرچه روش‌های متعددی برای سنتز کاربیدبور مورد استفاده قرار گرفته است (جدول ۱) اما مانع بسیاری برای سنتز این ماده وجود

دارد. به عنوان مثال واکنش کربوترمیک که یک روش صنعتی تولید این ماده است نیازمند زمان و درجه حرارت بالا است، سنتز از عناصر و روش سل-ژل صرفه اقتصادی ندارد، واکنش‌های فاز بخار مناسب برای ایجاد لایه‌های نازک می‌باشد، رشد VLS نیازمند کاتالیزور مایع است و... [۸]. برای غلبه بر کاستی‌های مذکور، در پژوهش حاضر روش احیاء منیزیوترمال برای سنتز کاربیدبور مورد استفاده قرار گرفت. در این روش دمای واکنش تحت تاثیر ابعاد ذرات عامل احیاکننده می‌باشد. در کار تحقیقاتی حاضر از کربن‌های متخلخل با سطح ویژه بالا (کربن ناشی از قالب زئولیتی کیلینوپتیلولیت<sup>۱</sup> و کربن ناشی از قالب سیلیکاتی SBA-15<sup>۲</sup>) به عنوان منبع کربنی جهت سنتز کاربیدبور به روش منیزیوترمال استفاده شد و نتایج نشان داد پیش‌ساز مورد استفاده و نوع کربن فاکتورهای مهمی در سنتز کاربیدبور می‌باشند.

جدول ۱- برخی از روش‌های سنتز کاربیدبور

روش سنتز	فرمول واکنش
احیاء کربوترمیک اسیدبوریک	$6CO + 6H_2O + B_4C \rightarrow 4H_3BO_3 + 7C$
سنتز از عناصر بور و کربن	$B_4C \rightarrow 4B + C$
	$B_4C + 16HCl \rightarrow 4BCl_4 + CCl_4 + 8H_2O$
سنتز از طریق فاز گازی	$B_4C + 12HCl \rightarrow 4BCl_3 + C + 6H_2$
	$B_4C + 12HCl \rightarrow 4BCl_3 + CH_4 + 4H_2$
سنتز در فاز مایع	$B_4C + 4NaCl + 12NaBr \rightarrow 4BBr_3 + CCl_4 + 16Na$
	$B_4C + 4LiCl \rightarrow 4B + CCl_4 + 4Li$
احیاء منیزیوترمیک اکسید بور	$B_4C + 6MgO \rightarrow 2B_2O_3 + 6Mg + C$

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در فعالیت تحقیقاتی حاضر، سنتز کاربیدبور با استفاده از کربن متخلخل بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولایت و مزوحفره کربنی CMK-3 و اکسید بور در حضور منیزیم، تحت اتمسفر آرگون، در دماهای مختلف و نسبت‌های مختلف استوکیومتری مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور مراحل زیر انجام شد:

### الف) سنتز کربن متخلخل از قالب زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت

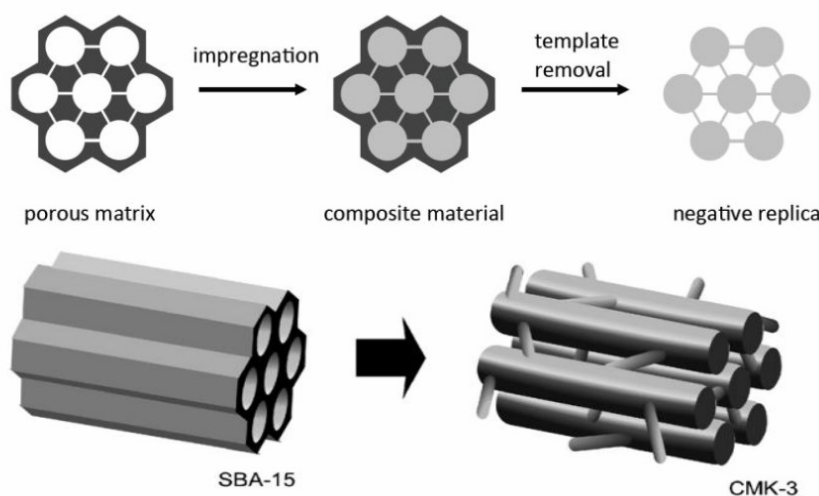
در سنتز کربن متخلخل، زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (افرنند توسکا) به عنوان قالب به کار برده شد. برای تهیه‌ی کربن متخلخل به روش تلقیح ابتدا زئولیت مورد نظر به مدت ۴ ساعت در دمای  $200^\circ C$  تحت اتمسفر خلاء دهیدراته شد آن‌گاه فورفوریل الکل (Merck-804015) به نسبت  $4 \text{ cm}^3$  به  $1 \text{ gr}$  با زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت مخلوط گردید. بعد از اختلاط در دمای اتاق به مدت ۷۲ ساعت که شفافیت ماده جامد از بین رفت به منظور حذف فورفوریل الکل از روی سطح زئولیت، نمونه با مقدار جزئی

<sup>1</sup> Clinoptilolite  
<sup>2</sup> CMK-3

تولون (Merck-108326) شسته شد و سپس در دمای اتاق خشک گردید. جامد بدست آمده در قایق کوارتزی در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۸ ساعت و سپس در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  با سرعت حرارت دهی  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به مدت ۴ ساعت در جریان گاز آرگون به ترتیب پلیمریزه و کربونیزه گردید. در این مرحله کامپوزیت کربن/ زئولیت حاصل شد. کامپوزیت بدست آمده در اسید فلئوئوریک ۴۶٪ (Merck-100329) در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت برای از بین بردن قالب زئولیت قرار گرفت و در نهایت پس از شستن و خشک کردن، کربن متخلخل حاصل شد [۹]. در این مرحله کامپوزیت زئولیت کیلینوپتیلولیت/کربن و کربن متخلخل بدست آمده از این کامپوزیت به ترتیب  $Z_{\text{Cilino}}/C$  و  $C_{\text{Cilino}}$  نامیده شد که  $Z_{\text{Cilino}}$  بیانگر زئولیت کیلینوپتیلولیت می باشد.

### ب) سنتز CMK-3 با استفاده از قالب دهنده غیرآلی SBA-15

در مرحله اول محلول اسیدی ساکاروز و اسید سولفوریک (Merck-109981) با مزوحفره سیلیکا SBA-15 سنتز شده [۱۰] تلقیح شد. سپس مواد کربنی داخل منافذ SBA-15 در اثر حرارت دهی در  $100$  و  $160$  درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت نفوذ کرده و پلیمریزه گردید. به منظور پلیمریزه شدن بهتر ساکاروز در قالب SBA-15 تلقیح و عملیات حرارتی در دو مرحله انجام گرفت. در این مرحله کامپوزیت کربن- سیلیکا در اثر حرارت دادن در دمای  $900^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۶ ساعت کربونیزه شد. سپس در مرحله آخر برای انحلال قالب غیرآلی یا همان SBA-15، جامد سیاه رنگ حاصل به مدت ۵ ساعت با محلول سود یک مولار در شرایط رفلاکس قرار گرفت در نهایت مخلوط توسط قیف بوختر صاف گردید و جامد باقی مانده با مقدار زیادی اتانول شستشو داده شد (شکل ۱) [۱۱].



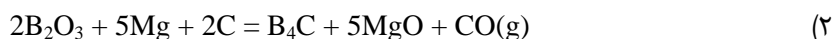
شکل ۱- روش قالب گیری مزوحفره CMK-3 از قالب دهنده SBA-15 [۱۲]

### ج) احیاء منیزیتو ترمیک اکسیدبور

در این مرحله، اکسید بور (Merck-100169) به عنوان منبع بور، کربن حاصل از زئولیت کیلینوپتیلولیت و SBA-15 در نسبت های مختلف استوکیومتری و منیزیم بر اساس واکنش استوکیومتری (معادله ۱) به صورت دستی مخلوط شدند و تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.



در واکنش بین اکسیدبور، کربن و منیزیم که منجر به تولید کاربیدبور می‌شوند، احتمال ایجاد گاز منواکسیدکربن و فاز اکسید منیزیم به همراه کاربیدبور مطابق واکنش زیر بسیار زیاد است.



بنابراین نمونه‌های پودری در اتمسفر آرگون با نرخ گرمایش  $5^\circ C/min$  و زمان نگهداری در درجه حرارت ماکزیمم ۶ ساعت به منظور سنتز کاربیدبور قرار گرفتند. ترکیب نمونه‌ها به همراه درجه حرارت سنتز در جدول ۲ آمده است، این نسبت‌ها بر اساس واکنش استوکیومتری (معادله ۱) انتخاب شدند. پودر حاصل به منظور زدایش فاز MgO و فازهای ناخالص دیگر در اسید کلریدریک ۱۸٪ (Merck-101514) به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $40^\circ C$  تحت عملیات اسیدشویی قرار گرفت و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شد.

جدول ۲- ترکیب نمونه‌های مورد استفاده برای سنتز کاربیدبور

شماره نمونه	نوع کربن مورد استفاده	ترکیب شیمیایی	نسبت وزنی	درجه حرارت سنتز
۱	$^1C_{Clino}$	$B_2O_3:C_{Clino}:Mg$	۱۱ : ۱ : ۱۰	۷۳۰
۲	$C_{Clino}$	$B_2O_3:C_{Clino}:Mg$	۱۱ : ۲ : ۱۰	۷۳۰
۳	$C_{Clino}$	$B_2O_3:C_{Clino}:Mg$	۱۱ : ۶ : ۱۰	۷۳۰
۴	CMK-3	$B_2O_3:CMK-3:Mg$	۱۱ : ۱ : ۱۰	۶۸۰
۵	CMK-3	$B_2O_3:CMK-3:Mg$	۱۱ : ۱/۵ : ۱۰	۶۸۰

جهت آنالیز فازی پیش‌سازها و محصولات تولید شده از دستگاه پراش اشعه ایکس (low angle XRD)، BRUKER D8 ADVANCE، با تیوپ آندی مس در طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  آنگستروم و دستگاه پراش اشعه ایکس، مدل (Philips-PW 3040) تحت ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ mA استفاده شد. زمان اقامت در هر گام یک ثانیه، اندازه گام  $0.2^\circ$  درجه و بسته به نوع ماده مورد آنالیز محدوده روبش انتخاب گردید. فازهای موجود با مقایسه زاویه تفرق پیک های XRD و میزان شدت مربوطه با مقادیر ارائه شده در کارت‌های ASTM شناسایی شدند و اندازه متوسط دانه‌ها با استفاده از معادله شرر تعیین گردید [۱۳].

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} \quad (1)$$

که در آن  $\theta$  زاویه پراش،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنا پیک در نصف ارتفاع خود (بر حسب رادیان)،  $d$  اندازه دانه‌ها و  $K$  ثابت شرر می‌باشد.

جذب نیتروژن، تکنیک بسیار ارزشمندی برای تعیین خواص فیزیکی مواد متخلخل است. در این پژوهش از دستگاه (Gemini modele 2365) ساخت شرکت Micromeritic جهت تعیین مساحت سطح، حجم و قطر حفره پیش‌سازها استفاده شد. سطح موثر بالا و توزیع اندازه حفره‌های کوچک از ویژگی‌های مهم نانو مواد متخلخل است. این ویژگی‌ها توسط مطالعه جذب و

<sup>1</sup> Carbon obtained from natural Clinoptilolite Zeolite

واجذب یک گاز خنثی مثل نیتروژن بر سطح مواد در دمای نیتروژن مایع و فشار وابسته ( $P/P_0$ ,  $P_0=1 \text{ atm}$ ) در ناحیه ۰/۰۵ تا ۱ محاسبه می‌شود. فرآیندهای همدمای جذبی بر اساس توانایی کنش بین سطح نمونه و ماده جذب شده و حضور و یا عدم حضور حفره‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. نمودارهای همدمای جذب/واجذب رابطه بین مقدار گاز جذب شده/دفع شده (محور  $y$ ) و فشار جذبی (محور  $x$ ) را در فشار ثابت نشان می‌دهد [۱۴و۱۵]

$$P / P_0 \rightarrow x(i) = P(i) / P_0(i) \quad (2)$$

که در این رابطه  $P_0(i)$  بر حسب کیلوپاسکال فشار اشباع گاز جذب شده در دمای اندازه‌گیری شده است. از روی ایزوترم جذب/واجذب یک نمونه متخلخل خواص فیزیکی از قبیل مساحت سطح ویژه و حجم حفره قابل اندازه‌گیری است. در روش BET از معادله‌ی ۳ برای محاسبه پوشش تک لایه گاز نیتروژن بر روی دیواره داخلی حفرات استفاده می‌شود.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CP}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C - 1) \left\{ \frac{P}{P_0} \right\} \right]} \quad (3)$$

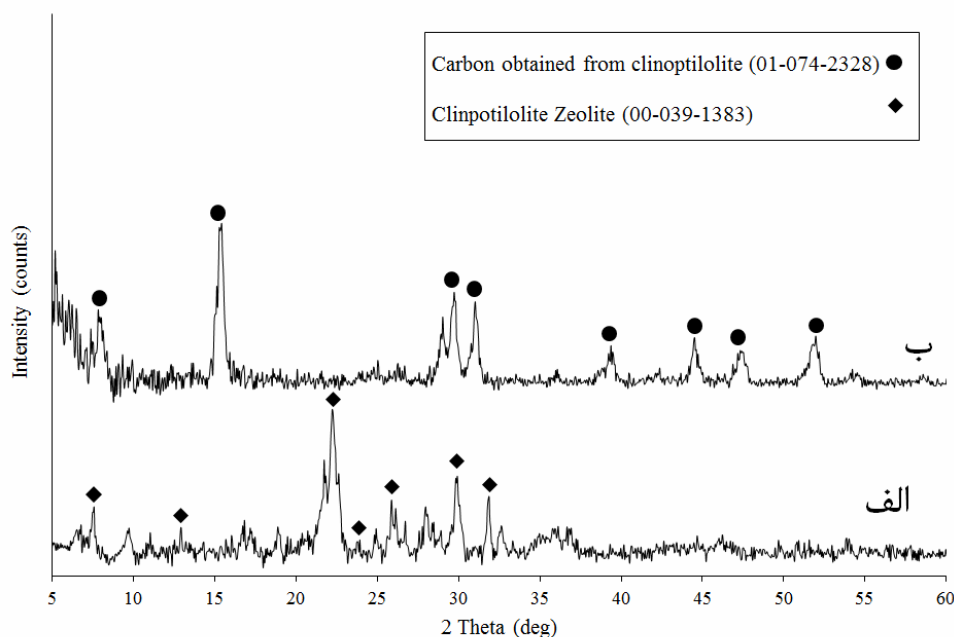
در این فرمول  $V$  حجم  $N_2$  جذب شده،  $V_m$  پوشش تک لایه،  $C$  ضریب ثابت،  $P/P_0 =$  فشار نسبی نیتروژن می‌باشد. با داشتن مساحت اشغال شده توسط یک مولکول نیتروژن، مساحت سطح پوشیده شده محاسبه می‌شود. حجم کل حفرات نیز از روی حجم کل نیتروژن جذب شده در  $P/P_0 = 0/95$  محاسبه می‌شود زیرا در این فشار نسبی پدیده اشباع شروع می‌شود. همچنین آنالیز حرارتی TGA توسط دستگاه Sanatara401 با نرخ گرمایش  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، تحت اتمسفر اکسیژن انجام شد و جهت بررسی ریز ساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Jeol model jem 6500) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

جهت سنتز کاربیدبور نانوساختار با استفاده از کربن‌های ناشی از قالب‌های SBA-15 و زئولیت کیلینوپتیلولیت ابتدا به مشخصه‌یابی قالب‌ها و کربن‌های ناشی از آن‌ها و سپس به مشخصه‌یابی نمونه‌های سنتز شده پرداخته می‌شود، نهایتاً نتایج نمونه‌های سنتز شده با یکدیگر مقایسه خواهد شد.

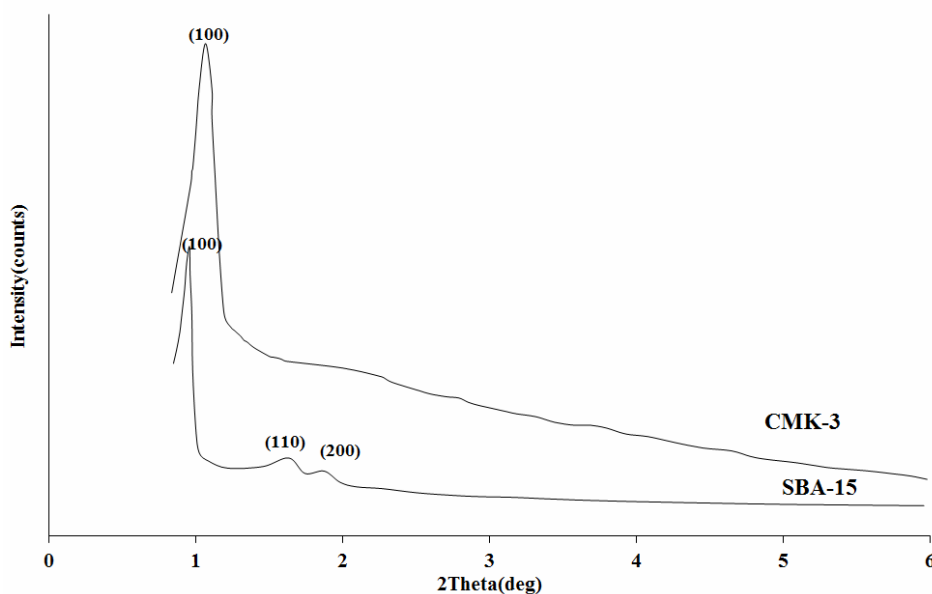
شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت و کربن متخلخل ناشی از این زئولیت ( $C_{\text{clino}}$ ) را نشان می‌دهد، در الگوی پراش پرتو ایکس زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (شکل ۲- الف) تغییراتی در شدت پیک‌ها و زوایای آن‌ها با توجه به کارتهای ASTM مشاهده می‌شود، از آنجایی که ساختار زئولیت قابلیت تبادل کاتیونی بالایی داشته، لذا با وارد شدن کاتیون‌های مختلف، احتمالاً انحراف زوایا تا مقادیر کم طبق رابطه براگ رخ داده است.

در الگوی پراش پرتو ایکس کربن ناشی از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (شکل ۲- ب)، پیک‌های موجود در  $2\theta$  برابر  $30/5$  و  $32$  نشان می‌دهد که، ساختار زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت پس از گذراندن عملیات حرارتی کربونیزاسیون در دمای بالا ( $900^\circ\text{C}$  درجه‌سانتی‌گراد) حفظ شده است. وجود پیک در  $2\theta$  برابر  $40$  پس از حذف قالب نشان می‌دهد نظم ساختاری در کربن بدست آمده حفظ گردیده است [۱۶].



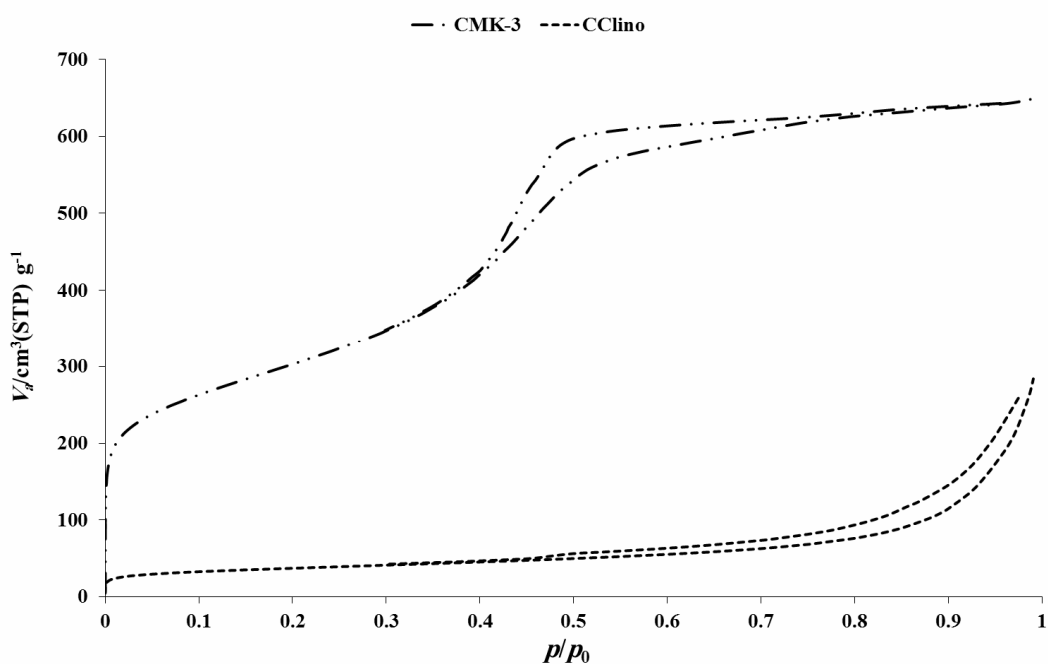
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس قالب زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت به همراه کربن ناشی از این قالب

شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس قالب SBA-15 به همراه کربن ناشی از آن را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس مزوحفره SBA-15 یک پیک قوی در محدوده  $2\theta = 1^\circ$  مشاهده می‌شود که مربوط به صفحه (۱۰۰) است و بیانگر تطابق ساختار با الگوی هگزاگونال می‌باشد [۱۷]. در الگوی پراش پرتو ایکس CMK-3 وجود پیک، مربوط به صفحه (۱۰۰) در  $2\theta = 1^\circ$  نشان دهنده این است که با پلیمریزه شدن ساکاروز در حضور SAB-15، ساختار مزوحفره تا حد زیادی حفظ گردیده است [۱۸].



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس قالب سیلیکاتی SBA-15 به همراه کربن ناشی از این قالب (CMK-3)

شکل ۴ ایزوترم جذب/ واجذب نیتروژن از کربن‌های سنتز شده از قالب ژئولیت کیلینوپتیلولیت و SBA-15 را نشان می‌دهد. ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن کربن‌های سنتز شده (C<sub>Clino</sub>, CMK-3) بیانگر مزوحفره بودن نمونه‌های کربنی در مقایسه با منحنی‌های استاندارد می‌باشد [۱۵]. مساحت سطح مخصوص و اندازه حفره مزوحفره‌های کربنی، با استفاده از روش برونر-امیت-تلر (BET) (فرمول شماره ۳) در جدول ۳ آورده شده است که نشان می‌دهد C<sub>Clino</sub> و CMK-3 به ترتیب دارای سطح ویژه ۱۱۴ m<sup>2</sup>/gr، ۱۱۷۸ m<sup>2</sup>/gr و قطر متوسط حفره ۱۵ nm، ۱ nm می‌باشند.



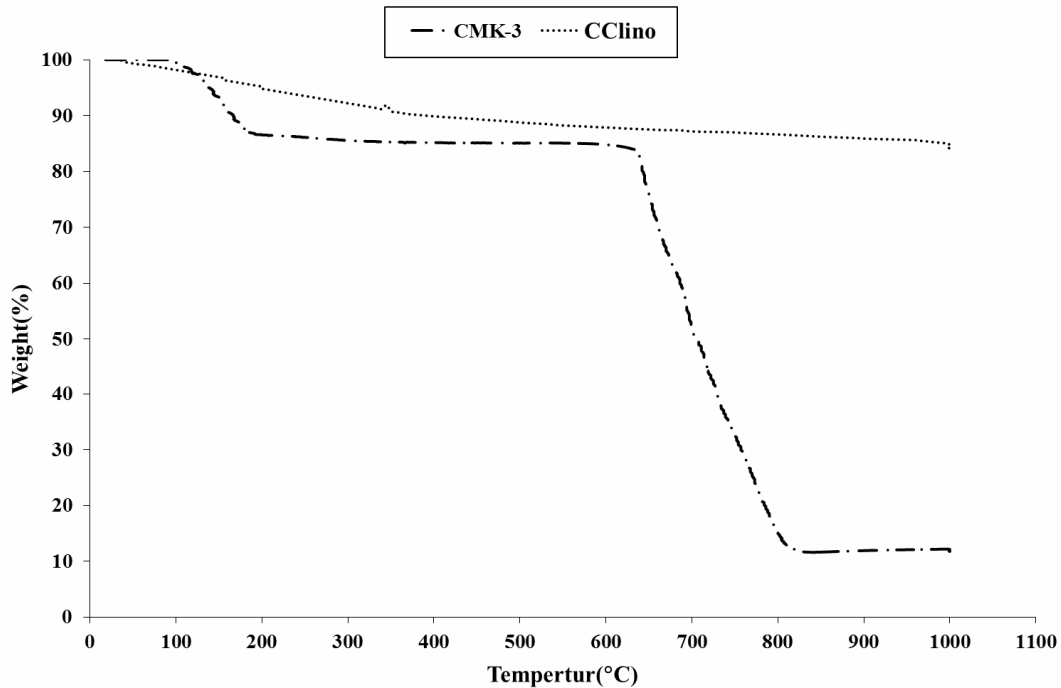
شکل ۴- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از مزوحفره کربنی سنتز شده از قالب کیلینوپتیلولیت

جدول ۳- ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن از CMK-3 و C<sub>Clino</sub>

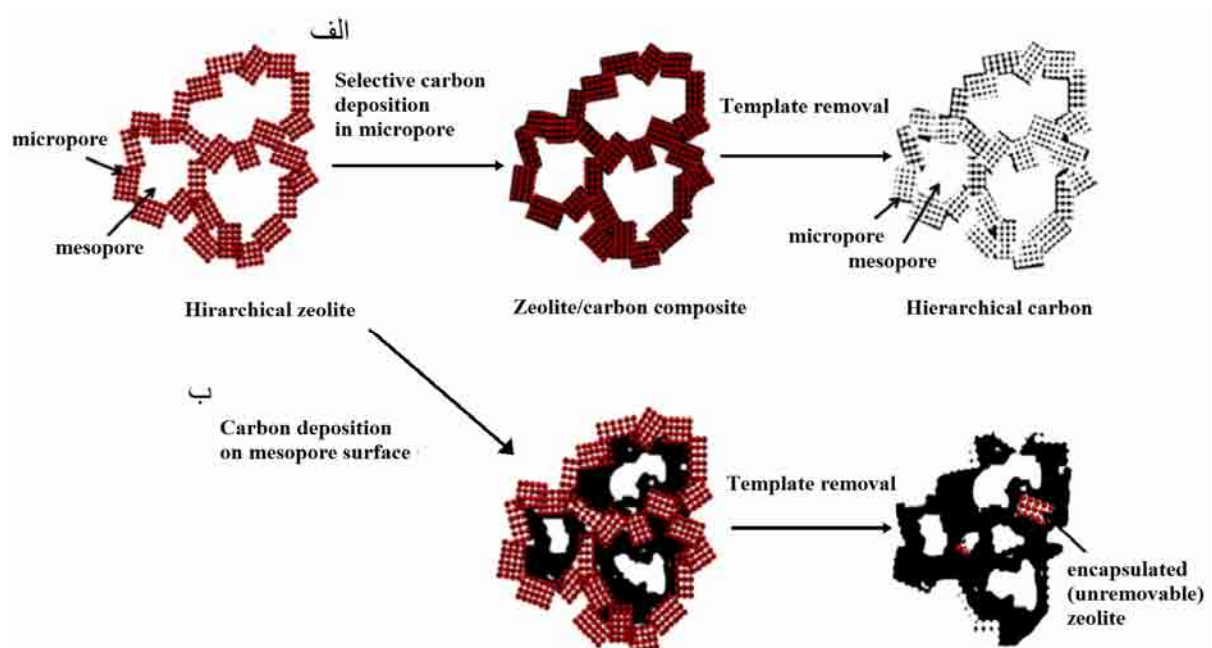
ترکیب	مساحت سطح ویژه BET (m <sup>2</sup> /g)	حجم کلی حفره (cm <sup>3</sup> /g)	قطر متوسط حفره (nm)
C <sub>Clino</sub>	۱۱۴	۰/۴	۱۵
CMK-3	۱۱۷۸	۱	۱

در منحنی TGA مربوط به کربن ناشی از ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت (شکل ۵)، کاهش وزن حدود ۹ درصد در محدوده دمایی زیر ۱۵۰°C، به دلیل خروج رطوبت از نمونه می‌باشد. کاهش وزن ۳۸ درصدی در محدوده دمایی زیر ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، ناشی از سوختن مواد آلی، تجزیه برخی از ناخالصی‌های موجود در ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت و سوختن کربن است. با توجه به منحنی TGA مزوحفره کربنی بدست آمده از ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت، می‌توان نتیجه گرفت، خلوص ژئولیت مورد استفاده به عنوان قالب و منبع تامین کننده کربن نقش موثری در سنتز کربن متخلخل دارد [۱۹]. با توجه به شکل ۶ می‌توان گفت، حفرات ژئولیت در حین تلقیح با عامل کربنی فورفوریل‌الکل به صورت انتخابی پر نشده‌اند و ذرات ژئولیت کیلینوپتیلولیت در بین حفرات کربنی به دام افتاده و در حین اچ کردن کامپوزیت کیلینوپتیلولیت/کربن، ذرات به دام افتاده خارج نشده‌اند.

در منحنی TGA کربن ناشی از قالب SBA-15 (شکل ۵)، کاهش وزن حدود ۹۵٪ در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد مربوط به سوختن کربن می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که قالب مزوحفره سیلیکاتی مورد استفاده تقریباً به طور کامل از بین رفته و مزوحفره کربنی فقط شامل ۵ درصد سیلیکای حذف نشده است.



شکل ۵- منحنی توزین حرارتی مزوحفره کربنی بدست آمده از ژئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت و CMK-3

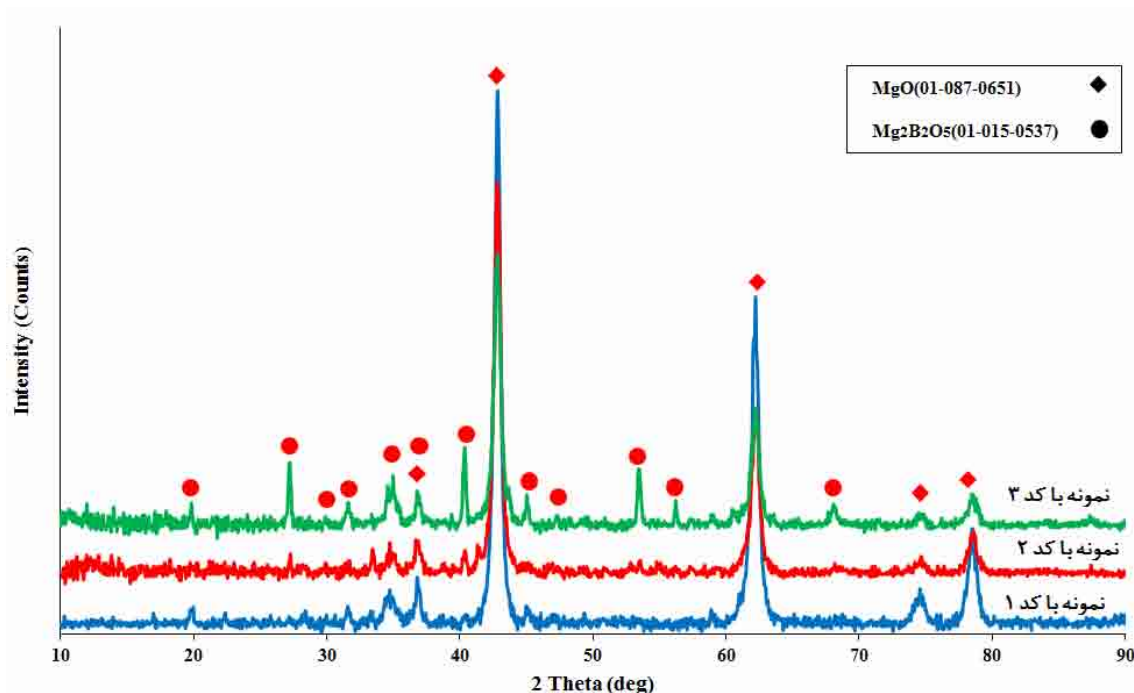


شکل ۶- الف) شماتیک سنتز کربن از طریق رسوب انتخابی کربن در داخل حفرات ژئولیت

ب) سنتز کربن از طریق رسوب غیر انتخابی کربن در داخل حفرات ژئولیت [۲۰]



نمونه‌ها با کد های ۱، ۲ و ۳ موجود در جدول ۲، بعد از عملیات حرارتی توسط دستگاه پراش پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آنالیز فازی این نمونه‌ها به ترتیب در شکل ۷ نشان داده شده است. مقایسه اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها قبل از فرآیند تخلیص با کارت‌های ASTM موجود در نرم افزار Expert نشان می‌دهد پیک‌های اصلی موجود در الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فازهای اکسید منیزیم و بورات منیزیم می‌باشد.

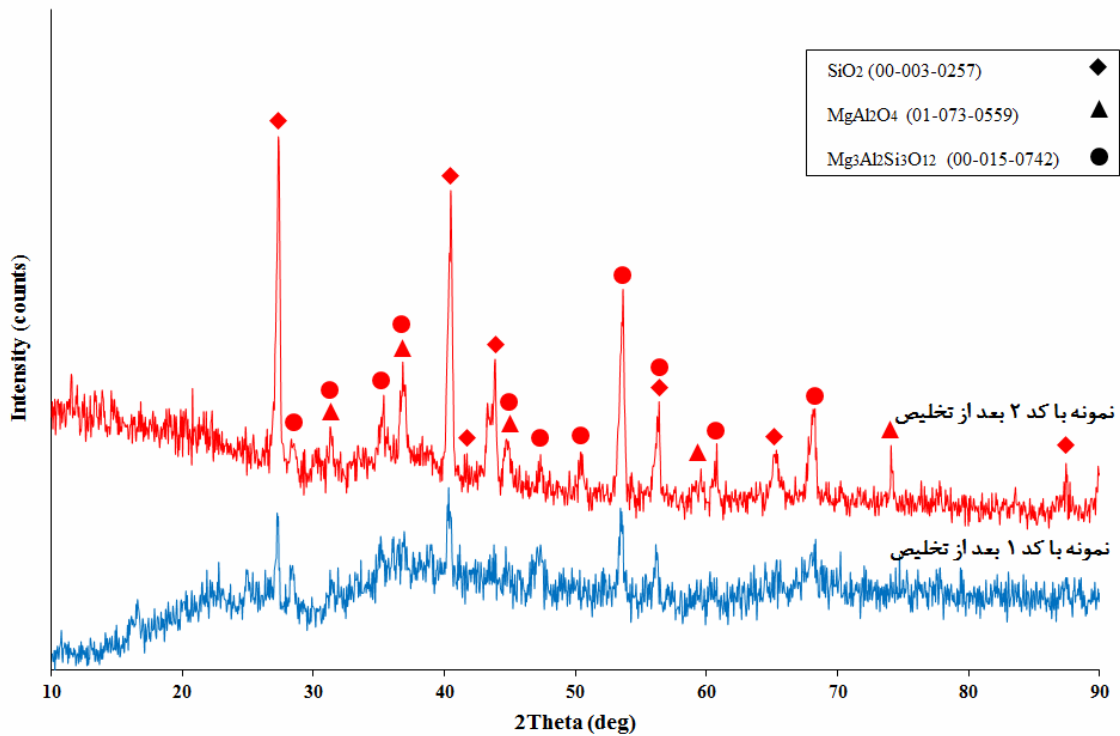


شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با کد ۱، ۲، ۳ بعد از عملیات حرارتی در محدوده دمای ۷۳۰°C

با توجه به شکل ۷، با افزایش میزان مزوحفره کربنی بدست آمده از زئولیت کیلینوپتیلولیت اثر فاز اکسید منیزیم ضعیف شده است. در مورد توجیه این موضوع می‌توان گفت با افزایش میزان مزوحفره کربنی، میزان ناخالصی‌های ناشی از حضور زئولیت کیلینوپتیلولیت حذف نشده‌ی موجود در مزوحفره کربنی افزایش یافته که باعث افزایش فاصله دیفوزیونی بین منیزیم و اکسید بور شده و در نتیجه به کمبود توانایی منیزیم برای نفوذ و احیاء اکسید بور می‌توان اشاره کرد. با توجه به اینکه در الگوی پراش پرتو ایکس هیچ یک از نمونه‌ها فاز کاربیدبور مشاهده نشد، نمونه‌ها با کد ۱ و ۲ جهت تخلیص انتخاب شد.

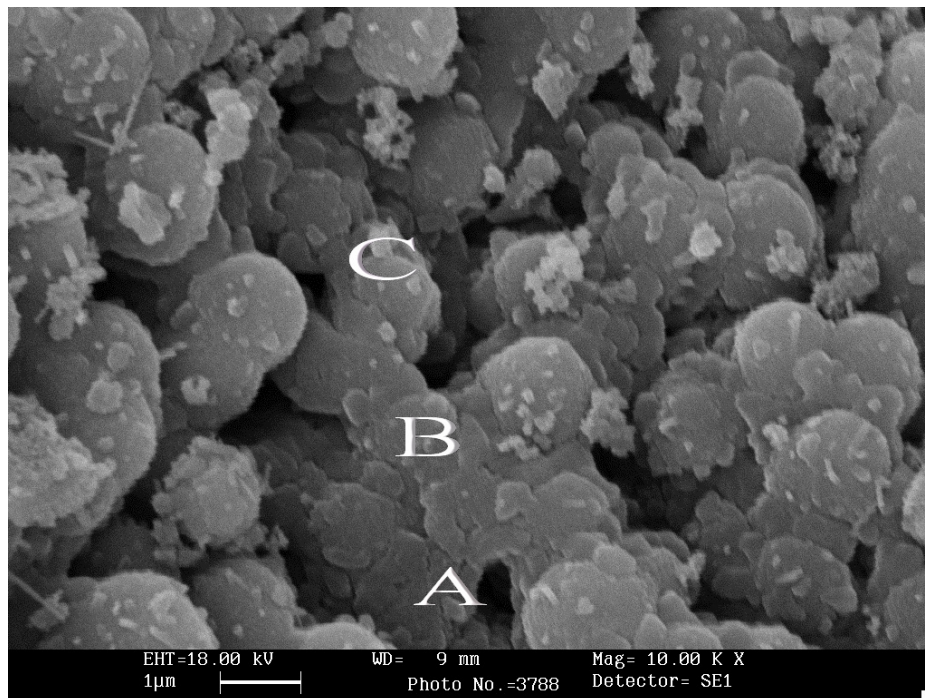
شکل ۸ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ۱ و ۲ را بعد از فرآیند اسیدشویی با اسید کلریدریک ۲ مولار نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش میزان مزوحفره کربنی بدست آمده از زئولیت طبیعی کیلینوپتیلولیت فازهای نامطلوب از جمله اسپینل ( $MgAl_2O_4$ ) و پایروپ<sup>۱</sup> ( $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ) تشکیل می‌گردد. با توجه به نتایج آنالیز توزین حرارتی مزوحفره کربنی بدست آمده از زئولیت کیلینوپتیلولیت (شکل ۵)، این ماده علاوه بر کربن دارای ناخالصی می‌باشد، همچنین قالب زئولیتی کامپوزیت کیلینوپتیلولیت/کربن به طور کامل حذف نشده [۱۴] و این دلیل ایجاد فازهای نامطلوب می‌باشد.

<sup>1</sup> Pyrope



شکل ۸- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده با کد ۱ و ۲ بعد از فرآیند تخلیص در محدوده دمایی  $730^{\circ}\text{C}$

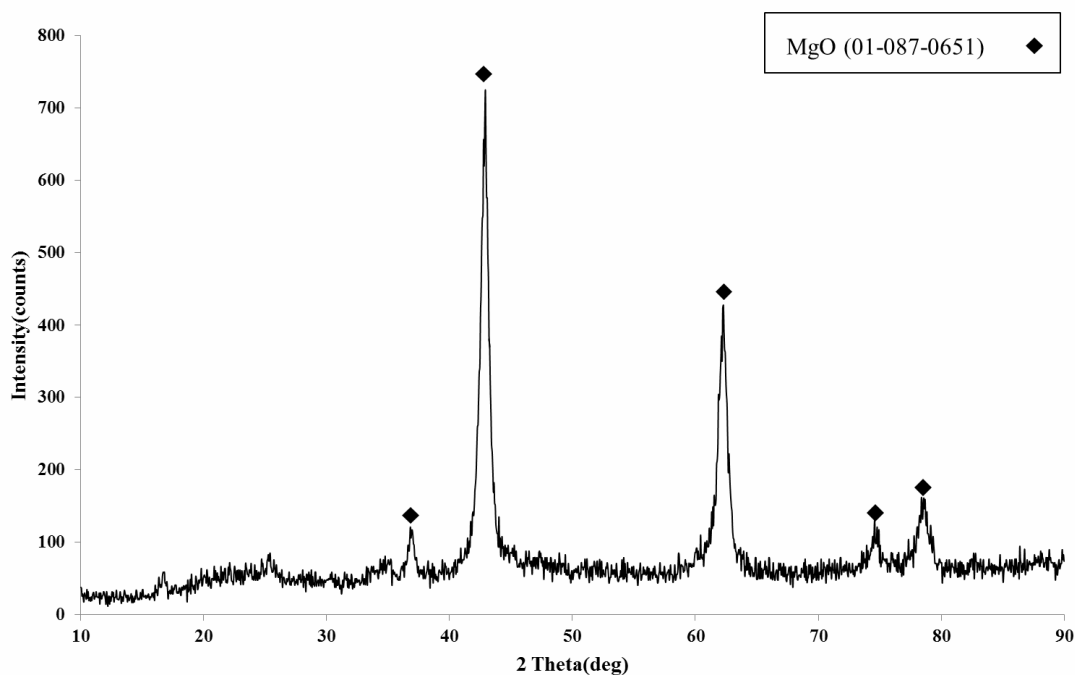
در شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه با کد ۱ قبل از فرآیند تخلیص آورده شده است.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه با کد ۱ بعد از عملیات حرارتی (نقطه B در تصویر جا به جا شد)

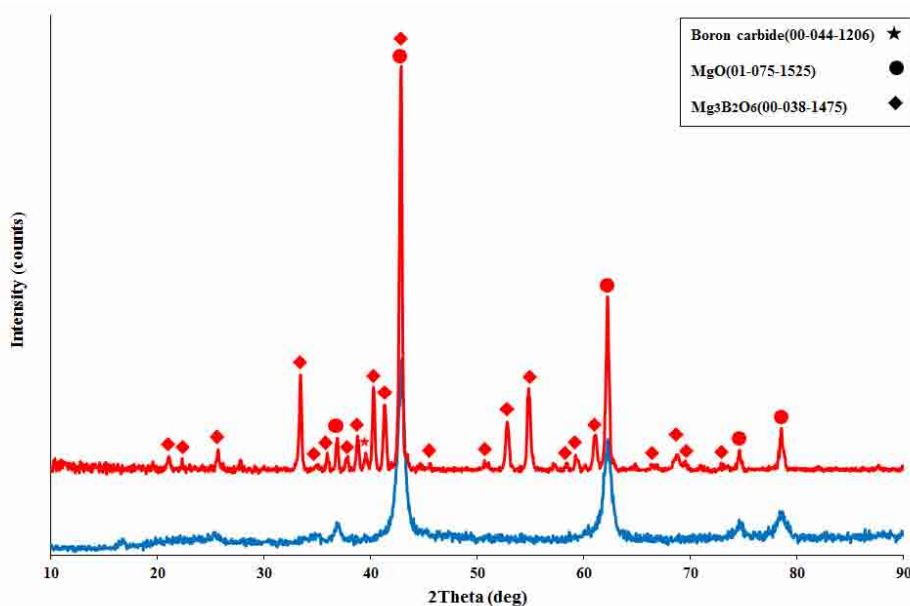
از آنجایی که هر تراهدرال در شبکه زئولیت دارای بار منفی است که این بار بوسیله ی کاتیون های وارد شده به شبکه (فلزات قلیایی و قلیایی خاکی) خنثی می شود، بنابراین ساختار زئولیت دارای عناصر گدازآوری مانند سدیم، کلسیم و ... می باشد. با توجه به استفاده از اکسید بور (Submicron(Merck-1001690250)، انجام عملیات منیزیتورمال در دمای ۷۳۰ درجه سانتی گراد و تصویر SEM می توان چنین استنباط نمود که در نقاط B,A و C، زینترینگ خود احتراقی اتفاق افتاده که احتمالاً به تشکیل فاز مذاب برمی گردد. بنابراین طبق استدلال های فوق و نتایج حاصل از تصویر ۸، احتمالاً فازهای مذاب ایجاد شده مانع از واکنش کربن ناشی از کیلینوپتیلولیت با اکسید بور احیاء شده توسط منیزیم می شود.

مقایسه اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه با کد ۴ موجود در جدول ۲ (شکل ۱۰) و کارت های ASTM نرم افزار Expert مشخص کننده فاز اکسید منیزیم (MgO) می باشد همچنین اثرات ضعیفی از بورات منیزیم قابل مشاهده است. طبق دیگرام الینگهام این نتیجه دلالت بر این دارد که منیزیم بطور کامل در واکنش احیای اکسید بور شرکت نکرده و مقداری از کربن سیستم در احیای اکسید بور شرکت کرده است، بنابراین عدم وجود کاربیدبور به کاهش مقدار کربن از مقدار استوکیومتری آن در اثر شرکت در فرآیند احیا نسبت داده شد. این نتیجه با نتایج عملی نیز مطابقت دارد زیرا بعد از پخت کاهش وزن در نمونه مشاهده شد.



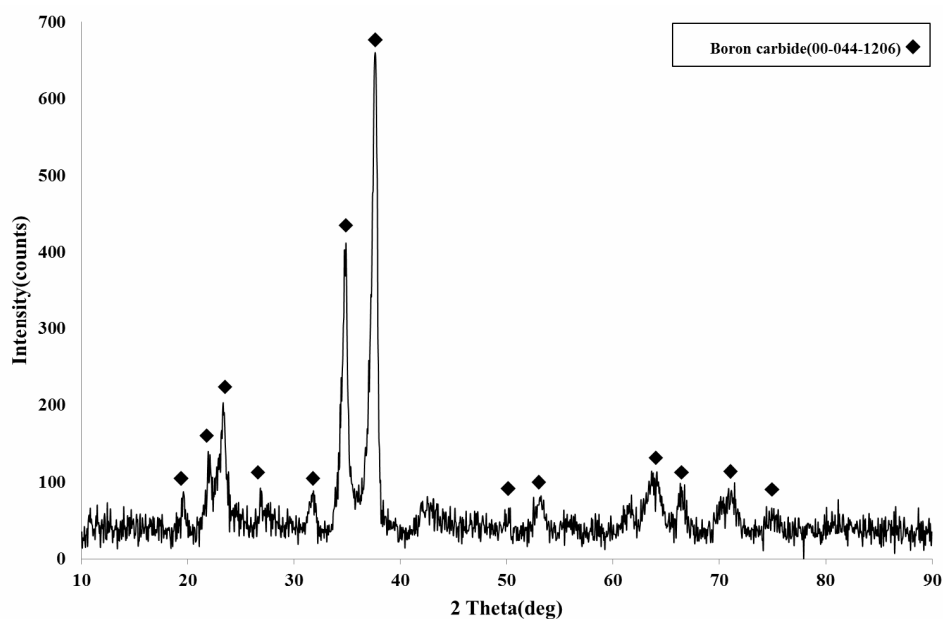
شکل ۱۰- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد ۴ در محدوده دمایی ۶۸۰°C قبل از اسید شویی

با مقایسه شکل ۱۱ و ۱۰ که به ترتیب مربوط به نمونه ها با کد ۴ و ۵ می باشد، می توان دریافت که افزایش در مقدار کربن (۱/۵ برابر استوکیومتری) تاثیر مثبتی بر روند تولید کاربیدبور داشته است. در نمونه ۵ همانطور که انتظار می رفت فاز کاربیدبور تشکیل شده است، از طرفی شرکت کربن در واکنش احیای اکسید بور باعث باقی ماندن منیزیم در نمونه شده و در نتیجه تشکیل فاز بورات منیزیم ( $Mg_3B_2O_6$ ) را در پی داشته است.



شکل ۱۱- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با کد ۴ و ۵ در محدوده دمایی  $680^{\circ}\text{C}$  قبل از اسید شویی

با توجه به عدم حضور پیک شاهد کاربیدبور در نمونه با کد ۴ قبل از فرآیند تخلیص تصمیم گرفته شد نمونه با کد ۵ مورد عملیات تخلیص قرار گیرد. شکل ۱۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی ۵ بعد از فرآیند اسیدشویی را نشان می‌دهد. مقایسه اطلاعات حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی ۵ بعد از اسید شویی و کارت‌های ASTM نشان می‌دهد که پیک‌های اصلی در  $2\theta$ ‌هایی حدود  $19/59$ ،  $22/02$ ،  $23/38$ ،  $34/31$ ،  $33/90$ ،  $37/73$ ،  $50/24$ ،  $53/20$ ،  $61/64$ ،  $66/24$  و  $71/21$  بر هم منطبق هستند و از شدت نسبی مشابهی برخوردارند که مشخص کننده فاز کاربیدبور می‌باشد. اندازه بلورک‌های کاربیدبور سنتز شده نیز با استفاده از رابطه شرر (فرمول شماره (۱)) در حدود  $24$  نانومتر محاسبه شد.



شکل ۱۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه با کد ۵ در محدوده دمایی  $680^{\circ}\text{C}$  بعد از اسید شویی

## ۴ - نتیجه گیری

- نوع قالب مورد استفاده نقش به سزایی جهت سنتز کربن متخلخل با سطح ویژه بالا دارد. مزوحفره‌های سیلیکاتی با سطح ویژه بالا، اندازه منافذ حجیم و بزرگتر نسبت به میکروحفره‌های آلومینوسیلیکاتی (زئولیت‌ها) کمتر دچار گرفتگی حفره می‌گردند.
- نوع پیش ماده مورد استفاده به عنوان قالب کربن، در سنتز کربن متخلخل و سنتز کاربیدبور از اهمیت بالایی برخوردار است. جهت سنتز کربن متخلخل با استفاده از پیش ماده زئولیتی لازم است زئولیت مورد استفاده دارای خلوص بالا باشد.
- در تهیه کاربیدبور به روش منیزیوترمال، بازده واکنش در نسبت وزنی اکسید بور، کربن و منیزیم معادل ۱۰، ۱/۵ و ۱۱ بیشترین میزان را دار می‌باشد.

## مراجع

- [1] F. Thevenot, "Boron carbide – a comprehensive review", Euro. Ceram. Soc, 6,1990.
- [2] L. Shi et al, "A low temperature synthesis of crystalline B<sub>4</sub>C ultrafine powders", Solid state communications, 128, 2003.
- [3] J. E. Zorzi et al, "Hardness and wear resistance of B<sub>4</sub>C ceramics prepared with several additives" Materials jettors, 59,2005.
- [4] V.R. Maslennikova et al, "Compaction, structure formation, and properties of materials based on boron carbide", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 36, 1997.
- [5] Y. G. Tkachenko et al. "Structure and certain properties of hot-pressed boron carbide-based ceramic with calcium-silicon additive", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2, 2004.
- [6] Alizadeh et al, "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method" European Ceramic Society, 24, 2004.
- [7] A. S. Ramos et al, "High-energy ball milling of powder B-C mixtures", Sci.Eng, A422, 2006.
- [8] K. Suri et al, "Synthesis and consolidation of boron carbide: review", International Materials Reviews, 5, 2010.
- [9] Z. Ma et al, "Synthesis methods for preparing micro porous carbons with a structural regularity of zeolite Y" Carbon, 2367, 2002.
- [10] R. Ryoo et al, "Cubic Ia3d large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes", Chem. Commun, 17, 2003.
- [11] R. Ryoo et al, "Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure" J. Am. Chem. Soc., 103, 2000.
- [12] T. Wagner et al, "Meso porous materials as gas sensors" Chem. Soc. Rev., 51, 2013.
- [13] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray diffraction (application)", first edition, 1965.
- [14] M. Jaroniec et al, "surface heterogeneity analysis of mcm-41 metallosilicates by using nitrogen adsorption data ", Langmuir, 15, 1999.
- [15] S. Gregg et al, "Adsorption, surface area and porosity ", Academic Press, London, 4, 1982.
- [16] B. Sakintuna, "Preparation and characterization of mesoporous carbons using a Turkish natural zeolitic template/furfuryl alcohol system", Microporous and Mesoporous Materials, 177, 2006.
- [17] Katiyar et al, "Synthesis of ordered large pore sba-15 spherical particles for adsorption of biomolecules", Hromatography, 1122, 2006.
- [18] G. Zolfaghari et al, "Surface modification of ordered nanoporous carbons cmk-3 via a chemical

<sup>1</sup> Microporous

- oxidation approach and its application in removal of lead pollution from water", 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE, 2011.
- [19] R. Ryoo et al, "Ethanol-Based synthesis of hierarchically porous carbon using nanocrystalline beta zeolite template for high-rate electrical double layer capacitor", carbon, 60, 2013.