

بررسی سنتز فاز β -SiAlON از پیش‌سازه نانوکامپوزیت (پلی ۴ - وینیل پیریدین / Al-SBA-15)، توسط فرآیند احیاء کربوترمال و نیتريداسیون

سارا عباسپور^۱، امیرعباس نوربخش^{۲*}، روزبه جواد کلباسی^۳، فرهاد گلستانی فرد^۴

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

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

۳- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

۴- استاد، دانشگاه علم و صنعت، دانشکده مهندسی مواد، تهران، ایران

*Nourbakhsh@Iaush.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۸۹/۱۲/۰۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۰/۰۲/۱۷)

چکیده

در تحقیق حاضر خواص پیش‌سازه نانوکامپوزیت (پلی ۴ - وینیل پیریدین / Al-SBA-15) در راستای تشکیل فاز β -SiAlON توسط فرآیند احیای کربوترمال و نیتريداسیون (CRN) مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور ابتدا نانوکامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 سنتز گردید و سپس نمونه‌ها در اتمسفر نیتروژن در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، با نرخ گرمایش (۱۰°C/min) و زمان ماندگاری (صفر و ۶ ساعت) در درجه حرارت ماکزیمم، تحت عملیات پخت قرار گرفتند. نتایج بررسی‌های آنالیز فازی (XRD) نشان داد که ساختار مزوپروس به خوبی تشکیل شده و بررسی‌های SEM و TEM این موضوع را به خوبی تایید نمود. طیف $^{27}\text{Al-NMR}$ نشان داد که حضور Al درون ساختار مزوپروس Al-SBA-15 حتمی می‌باشد، طیف $^{29}\text{Si-NMR}$ نشان داد که پلیمریزاسیون بر روی سطح Al-SBA-15 به صورت موفقیت‌آمیزی صورت گرفته است. آنالیز فازی XRD از نمونه‌های پخته شده تحت اتمسفر نیتروژن نشان داد که فاز β -SiAlON تشکیل شده است. هم‌چنین نتایج نشان داد که نه تنها مقدار، نوع کربن و سطح ویژه‌ی پیش‌سازه فاکتورهای مهمی می‌باشند، بلکه با در نظر گرفتن میزان کربن بالاتر از استوکیومتری امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد.

واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت، سیالون، کربوترمال، Al-SBA-15

۱- مقدمه

بالا، استحکام مناسب در درجه حرارت بالا، مقاومت در برابر خوردگی و پایداری در برابر شوک حرارتی در سالیان گذشته

سرامیک‌های بر پایه سیالون کاندیدای مناسبی جهت کاربردهای مهندسی بوده و به دلیل خواص مناسبی همچون تافنس شکست

منحصر به فرد نانو کامپوزیت AI-SBA-15 بوده که می‌تواند جهت سنتز β -SiAlON توسط فرآیند CRN مورد استفاده قرار گیرد [۱۳].

در کار تحقیقاتی حاضر ابتدا نانو کامپوزیت P4VP/AI-SBA-15 سنتز گردید و خواص پیش‌ساز نانو کامپوزیت سنتز شده توسط بررسی‌های ریزساختاری (TEM)، آنالیز فازی (XRD) و تشدید مغناطیسی هسته (MAS-NMR) مورد سنجش قرار گرفته و سپس نمونه‌ها در اتمسفر نیتروژن در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، با نرخ گرمایش (۱۰°C/min) و زمان ماندگاری (صفر و ۶ ساعت) در درجه حرارت ماکزیمم، تحت عملیات پخت جهت تشکیل فاز β -SiAlON قرار گرفتند.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده جهت سنتز AI-SBA-15 شامل تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) به عنوان منبع سیلیس، Aluminium isopropoxide به عنوان منبع تامین AI و پلیمر P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) به عنوان سورفکتانت جهت ایجاد ساختار مزوپروس و همچنین اسید فسفریک در راستای ایجاد محیط اسیدی و تنظیم PH حدود ۱ استفاده گردید.

جهت بررسی الگوی تفرق اشعه X از دستگاه (XRD) با لامپ مس (D8ADVANCE, Germany) با طول موج ۱/۵۴۰۶ Å و فیلتر نیکل استفاده گردید. جهت بررسی ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل (Jeol model jem 2011) و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (Jeol model jem 6500) به همراه سیستم EDS استفاده شد، بررسی‌های تشدید مغناطیسی هسته با چرخش تحت زاویه جادویی (MAS-NMR) ²⁷Al, ²⁹Si توسط طیف سنج BRUKER و با میدان مغناطیسی اعمالی ۱۱/۷ تسلا انجام گردید. جهت مشخص نمودن طیف ²⁷Al-NMR از پروب با جنس Si₃N₄ به قطر ۴ میلی‌متر، با فرکانس چرخش ۱۲-۱۰ KHz و کلیه جابجایی‌های شیمیایی (ppm) نسبت به $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ مورد سنجش قرار گرفت و برای مشخص نمودن

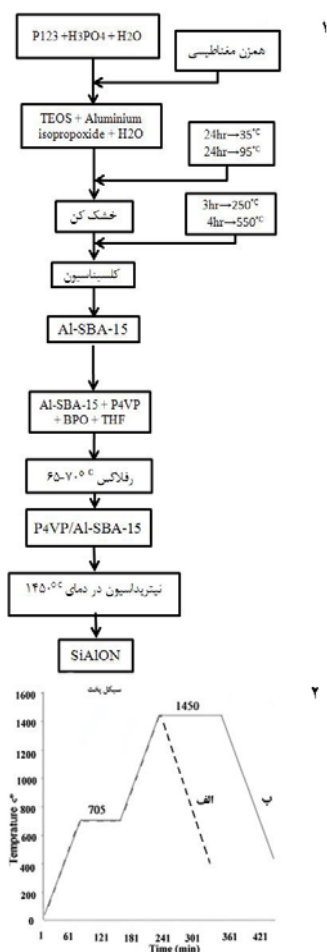
مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱]. سیالون‌ها را در واقع می‌توان به عنوان محلول جامد Si₃N₄ و با جایگزینی Al به جای Si و O به جای N تصور نمود [۲]. یکی از فازهای مهم در سیستم سرامیک‌های بر پایه سیالون β -SiAlON به فرمول $(\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z})$ ($0 < z < 4$) می‌باشد [۳ و ۴]. سنتز β -SiAlON توسط روش‌های مختلفی مانند مخلوط کردن AlN ، Si_3N_4 ، Al_2O_3 و SiO_2 و پخت در اتمسفر نیتروژن، فرآیند احیای کربوترمال و نیتريداسیون (CRN) با استفاده از مواد طبیعی همچون کائولینیت، هالوزیت، ایلیت، زئولیت طبیعی و سنتزی [۵ و ۸]، فرآیند ترکیبات بین لایه‌ای ۱ و فرآیند احیای سیلیکوترمال و نیتريداسیون صورت پذیرفته است [۹].

در بین روش‌های فوق به دلیل عدم کنترل دقیق نسبت Si/Al در اشل اتمی عمدتاً مقدار پارامتر Z در ترکیب نمونه متفاوت بوده و این در حالی است که با استفاده از نانو کامپوزیت‌های مزوپروس سیلیکاتی و دوپ شده با Al این مشکل تا حدودی رفع گردیده است [۱۰]. استفاده از پیش‌ساز درشت حفره سیلیکاتی اخیراً توجه محققین را جهت سنتز سرامیک‌های غیر اکسیدی به خود جلب نموده است. در این میان می‌توان به الگوهای درشت حفره همچون MCM-41، MCM-48 و SBA-15^۱ اشاره نمود [۱۱]. درشت حفره‌ها (مزوپروس‌ها) دسته‌ای از مواد نانو حفره با قطر (۵۰-۲) nm می‌باشند و دارای ویژگی‌های مناسبی همچون جذب سطحی بالا، سطح ویژه بالا، نظم ساختاری و توزیع باریک حفرات می‌باشند که در این میان سیلیکای مزوپروس SBA-15 با مساحت سطح ویژه بالا حدود (۷۸۲/۴۶ m²/g)، حجم بالای حفره‌های هگزاگونال، اندازه سایز حفره (به طور نرمال ۴-۶ nm) و مقاومت حرارتی بالا به عنوان بهترین سیلیکای درشت حفره با تقارن دو بعدی بوده که دارای منافذ یکسان با آرایش شش ضلعی می‌باشد [۱۲]. قابلیت به دست آوردن مخلوط (SiO₂-Al₂O₃-C) در اشل اتمی و در سایز نانو توسط تلقیح کربن (ناشی از پلیمر) و آلومینیم (ناشی از پیش‌سازهای آلومینیم‌دار) در داخل کانال‌های SBA-15، تغییر دقیق نسبت Si/Al در نانو کامپوزیت (SiO₂-Al₂O₃-C) از شاخص‌های

مخلوط اضافه کرده و سپس مخلوط را در دمای ۷۰-۶۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت در عمل رفلاکس قرار داده تا کامپوزیت پودری نرم و سفید رنگ ایجاد گردد.

۲-۳- سنتز سیالون

پودر نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 به دست آمده در مرحله ۲-۲ در اتمسفر نیتروژن در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد با نرخ گرمایش (۱۰°C/min) و زمان ماندگاری (صفر و ۶ ساعت) در درجه حرارت ماکزیمم تحت عملیات پخت جهت تشکیل فاز β -SiAlON قرار گرفتند. شماتیک کلی فرآیند سنتز سیالون از پیش‌سازه P4VP/Al-SBA-15 به همراه سیکل پخت در شکل (۱) نمایش داده شده است.



شکل (۱): شماتیک کلی فرآیند سنتز سیالون از پیش‌سازه نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 (۲) سیکل پخت با نرخ گرمایش (10°C/min)، (الف) بدون زمان ماندگاری و (ب) زمان ماندگاری ۶ ساعت.

طیف $^{29}\text{Si-NMR}$ از پروب با جنس زیر کونیا به قطر ۴ میلی‌متر، با فرکانس چرخش ۶ KHz و کلیه جابجایی‌های شیمیایی (ppm) نسبت به (TMS) تترا متیل سیلان سنجش گردید. TGA/DSC توسط دستگاه SDTQ600 با نرخ گرمایش (۱۰°C/min) و سرعت نیتروژن ۵ ml/min استفاده شد. برای اندازه‌گیری پارامترهای سطح ویژه و حجم کلی تخلخل‌ها (BET) از دستگاه (Gemini modele 2365)، شرکت Micromeritics استفاده گردید.

۲-۱- سنتز Al-SBA-15

جهت سنتز Al-SBA-15، ابتدا ۲ گرم پلیمر P123 به همراه ۴/۱۶ ml اسید فسفریک ۸۵٪ و ۱۵ ml آب دوبار تقطیر با یکدیگر مخلوط شده و پس از به دست آمدن محلولی کاملاً هموزن، مواد را به همراه ۶۰ ml آب دوبار تقطیر به ارلن ۱۰۰ cc منتقل کرده و با توجه به نسبت Si/Al=۱/۶۶، که جهت سنتز β -SiAlON با Z=۲/۲۵ مناسب می‌باشد مقدار مناسب تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS) جهت تامین Si و Aluminium isopropoxide جهت تامین Al مورد نیاز در ساختار سیالون به محلول اضافه گردید. محلول فوق به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد و ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد توسط یک همزن مغناطیسی همزده شد و سپس محلول فوق تحت عملیات شستشو قرار گرفت و به مدت ۱۲ ساعت در درجه حرارت ۹۵ درجه سانتی‌گراد درون آون خشک گردید. پودر حاصله ابتدا در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت و سپس در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت درون کوره جهت عملیات کلسیناسیون قرار گرفت.

۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15

جهت سنتز نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15، ۰/۵ گرم، Al-SBA-15 سنتز شده در مرحله قبل را به همراه ۰/۵ ml مونومر ۴- وینیل پیریدین داخل یک بالن ۲۵ cc ریخته و میزان ۷ ml، حلال تترا هیدرو فوران (THF) و همچنین مقدار مناسبی بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر واکنش پلیمریزاسیون به

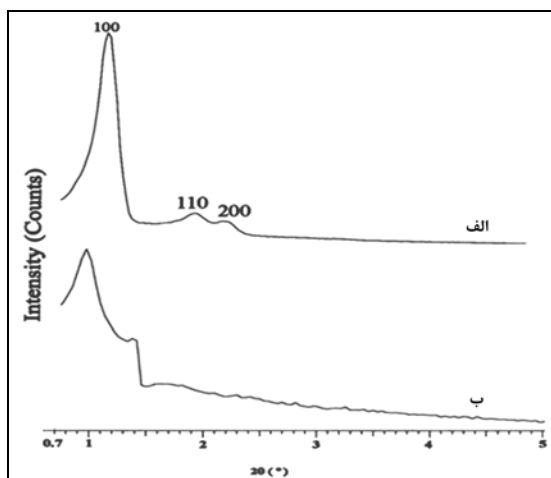
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی آنالیز فازی (XRD) از پیش‌سازه مزوپروس AI-SBA-15

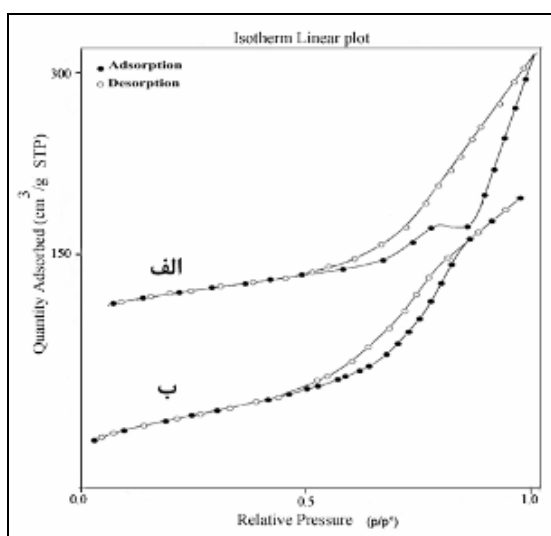
شکل (۲) الگوی تفرق اشعه X در زوایای کم (Low angle XRD)، از نمونه‌های SBA-15 و AI-SBA-15 سنتز شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که از اطلاعات این شکل استنباط می‌گردد با حل شدن Al درون ساختار SBA-15، ساختار درشت حفره سیلیکاتی تا حد زیادی حفظ گردیده و این به دلیل وجود پیک‌هایی در زاویه‌ی پایین (کمتر از ۲ درجه) می‌باشد. ورود Al به درون ساختار SBA-15 سبب تغییر نسبی فاصله صفحات (۱۱۰) و (۲۰۰) شده و بنابراین در زوایای کمتر قابل مشاهده می‌باشند. به طور کلی از بررسی‌های انجام گرفته توسط الگوهای تفرق اشعه X می‌توان چنین استنباط نمود که AI-SBA-15 سنتز شده نیز همچون SBA-15 دارای ساختار دو بعدی هگزاگونال با تقارن $p6mm$ بوده و اتم‌های Al درون ساختار درشت حفره سیلیکاتی قرار گرفته است.

۳-۲- بررسی سطح ویژه‌ی AI-SBA-15 و نانو کامپوزیت P4VP/AI-SBA-15

نمودار هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن (BET) جهت بررسی سطح ویژه AI-SBA-15 و نانو کامپوزیت P4VP/AI-SBA-15 در شکل (۳) نمایش داده شده است. با توجه به نحوه تغییرات جذب نیتروژن بر حسب فشار نسبی P/P_0 که یک حلقه هیستریزس را تشکیل داده می‌توان چنین استنباط نمود که رفتار ماده فوق در حوزه مواد مزوپروس می‌باشد [۱۴]، همچنین در جدول (۱) مشخصات مربوط به حجم حفره‌ها، قطر حفره‌ها و سطح ویژه آورده شده است. از اطلاعات جدول فوق چنین استنباط می‌گردد که با افزودن پلیمر به پیش‌سازه AI-SBA-15 سطح ویژه از $173/3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به حدود $61/95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ کاهش یافته و این در حالی است که قطر حفره‌ها از $2/4 \text{ nm}$ به $1/8 \text{ nm}$ کاهش یافته است. این موضوع در ارتباط با پر شدن حفره‌های هگزاگونال ساختار AI-SBA-15 و در حین فرآیند پلیمریزه شدن پلی ۴- وینیل پیریدین می‌باشد.



شکل (۲): طیف XRD: الف) SBA-15 و ب) AI-SBA-15.



شکل (۳): نمودار هم‌دمای جذب و دفع نیتروژن (BET):

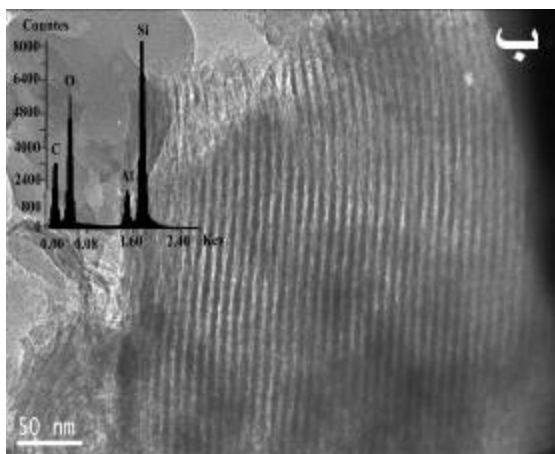
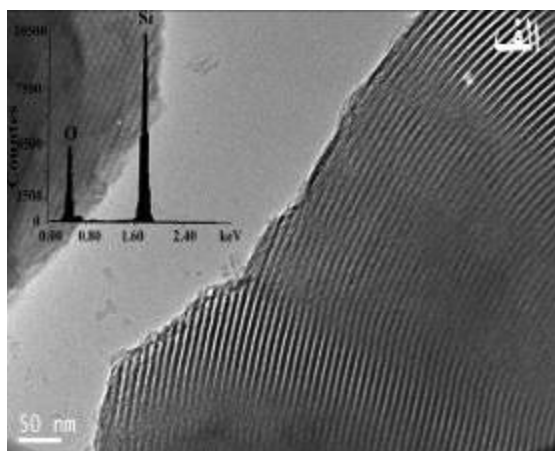
الف) AI-SBA-15، ب) نانو کامپوزیت P4VP/AI-SBA-15.

جدول (۱): مشخصات حفره‌های موجود در پیش‌سازه AI-SBA-15 و

نانو کامپوزیت P4VP/SBA-15 به همراه سطح ویژه.

نمونه	سطح ویژه BET ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	حجم حفره V_p ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	قطر حفره D_p (nm)
AI-SBA-15	۱۷۳/۳	۰/۰۶۰۴	۲/۴
P4VP/AI-SBA-15	۶۱/۹۵	۰/۰۱۸۸	۱/۸

جهت بررسی سنتز و نحوه توزیع حفره‌ها نیاز به بررسی TEM امری الزامی است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (TEM) از پیش‌سازه SBA-15 و Al-SBA-15 در شکل (۵) نمایش داده شده است. همان‌گونه که از اطلاعات شکل فوق استنباط می‌گردد، در اثر دوپ شدن Al درون ساختار (که توسط طیف EDS به اثبات رسیده است) ساختار دو بعدی هگزاگونال منظم SBA-15 دچار تغییر شده و از درجه نظم آن تا حدودی کاسته شده است.



شکل (۵): تصویر TEM/EDS در جهت عمود بر راستای حفره‌ها:

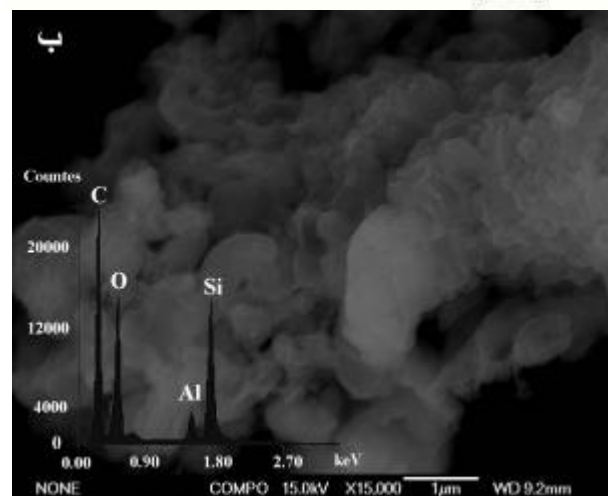
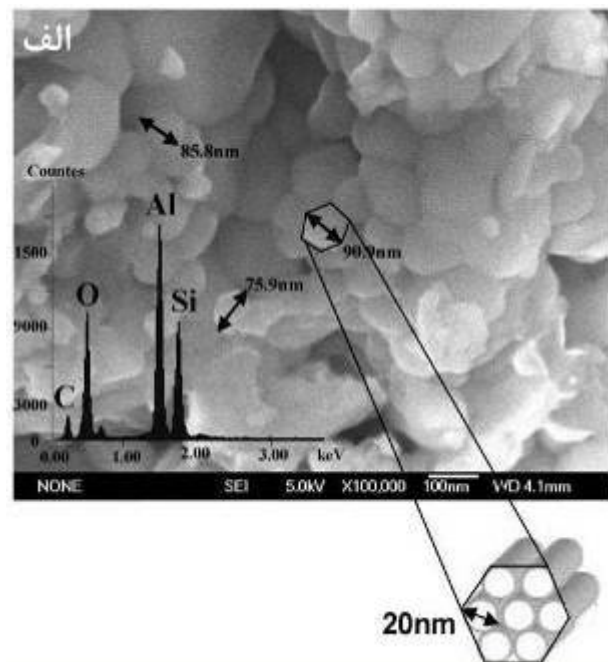
الف) SBA-15 و ب) Al-SBA-15

در تصویر از روبروی پیش‌سازه Al-SBA-15 در شکل (۶)، مشخص می‌گردد که حفرات هگزاگونال تقریبی به همراه قطر دیواره‌ی سیلیکات آلومینیوم دار نانو Al-SBA-15 در حدود ۲۰ nm تخمین زده می‌شود.

۳-۳- بررسی ریزساختار پیش‌سازه Al-SBA-15 و

نانو کامپوزیت P4VP/SBA-15 توسط TEM, SEM

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌ی Al-SBA-15 و نانو کامپوزیت P4VP/SBA-15 در شکل (۴) نمایش داده شده است، همان‌گونه که مشاهده می‌گردد سایز تقریبی هگزاگونال‌ها در حدود ۸۰ تا ۹۰ nm بوده که ترکیبی از هفت حفره با سایز تقریبی ۲۰-۱۵ nm می‌باشد و به صورت شماتیک در شکل (۴-الف) آورده شده است.

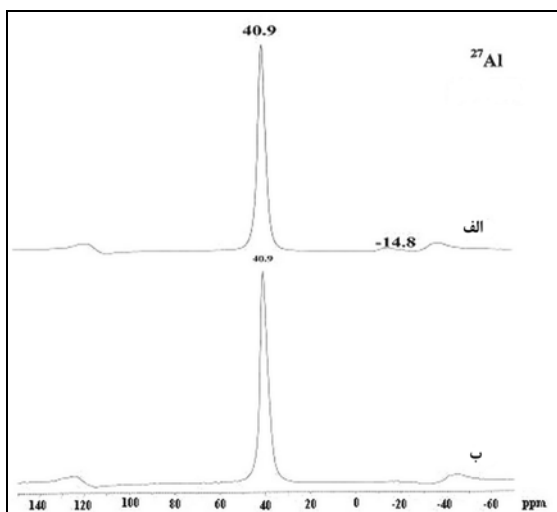


شکل (۴): تصاویر SEM+EDS: الف) Al-SBA-15، به همراه شماتیک نحوه

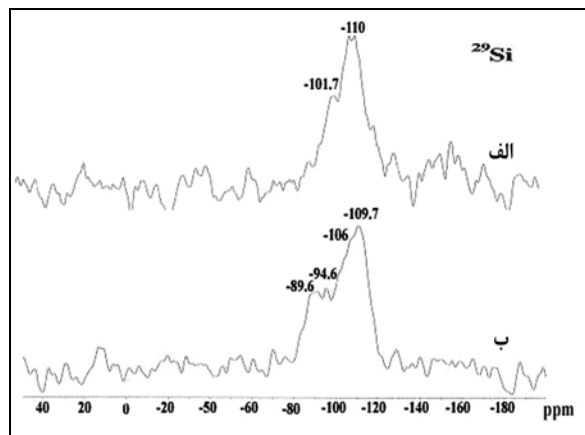
قرارگیری حفرات در زمینه Al-SBA-15 و ب) نانو کامپوزیت

P4VP/Al-SBA-15

نمی‌تواند وارد شود و لذا بر هم کنشی بین پلیمر و این گروه‌ها وجود ندارد.



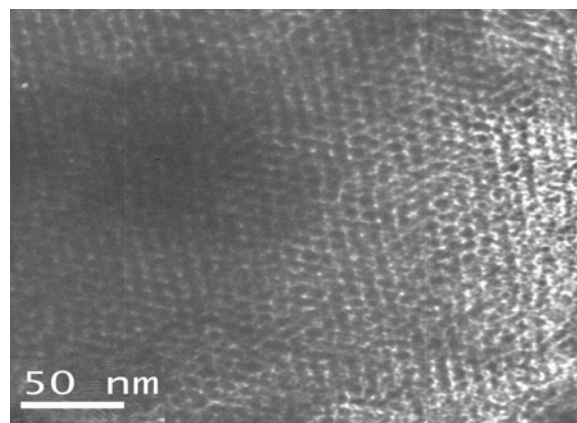
شکل (۷): ^{27}Al -MAS-NMR، جابجایی شیمیایی بر حسب (ppm) در مقایسه با $^{27}\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$: الف) طیف مربوط به Al-SBA-15 و ب) طیف مربوط به نانوکامپوزیت P4VP1/Al-SBA-15.



شکل (۸): طیف ^{29}Si -MAS-NMR جابجایی شیمیایی بر حسب (ppm) در مقایسه با تترا متیل سیلان (TMS): الف) Al-SBA-15 و ب) نانوکامپوزیت P4VP/Al-SBA-15.

۳-۵- بررسی آنالیز حرارتی DSC

جهت مشخص نمودن سیکل مناسب پخت ابتدا نمونه سنتز شده نانوکامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 تحت آزمایش DSC در اتمسفر N_2 قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۹) آورده شده است. همان گونه که از اطلاعات شکل فوق استنباط می‌گردد،



شکل (۶): تصویر TEM از پیش سازه Al-SBA-15 و در راستای حفره‌ها.

۳-۴- بررسی طیف تشدید مغناطیسی هسته (MAS-NMR)، ^{27}Al -NMR و ^{29}Si -NMR

جهت تایید حضور Al درون ساختار مزوپروس سیلیکاتی از تکنیک ^{27}Al -NMR استفاده گردید، نتایج نشان داده در شکل (۷) که مربوط به Al-SBA-15 و نانوکامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 می‌باشد نشان دهنده این مطلب است که یک پیک قوی در محدوده ۴۰/۹ ppm مربوط به Al تتراهدرال و پیک در محدوده ۱۴/۸ ppm مربوط به Al اکتاهدرال می‌باشد. نتایج فوق حاکی از این مطلب است که حضور Al درون ساختار فوق قطعی بوده و هیچ گونه تفاوتی بین ۲ طیف مذکور نیز مشاهده نمی‌گردد.

بررسی طیف ^{29}Si -NMR (شکل ۸) بر روی Al-SBA-15 و نانوکامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 نشان داد که طیف مذکور در اثر فرآیند پلیمریزه شدن تغییر نموده و حضور ۲ پیک جدید در جابجایی شیمیایی‌های ۹۴/۶- و ۸۹/۶- ppm مشاهده می‌گردد. علت را می‌توان به بر هم کنش میان پلیمرهای پلی ۴- وینیل پیریدین و گروه‌های عاملی OH سطح SBA-15 نسبت داد. پیوند هیدروژنی میان گروه‌های N حلقه پیریدین و گروه‌های OH سطح SBA-15 موجب ایجاد تغییرات شیمیایی اطراف هسته‌های Si شده و بنابراین پیک‌های جدید مشاهده می‌گردد. علت آنکه در طیف ^{27}Al -MAS-NMR چنین تغییری مشاهده نمی‌گردد، می‌تواند به این موضوع ارتباط یابد که Al در میکروپوره‌های Al-SBA-15 قرار گرفته و پلیمر در این حفرات

۳-۶- بررسی الگوی تفرق اشعه X (XRD)، نمونه نیتزیده شده

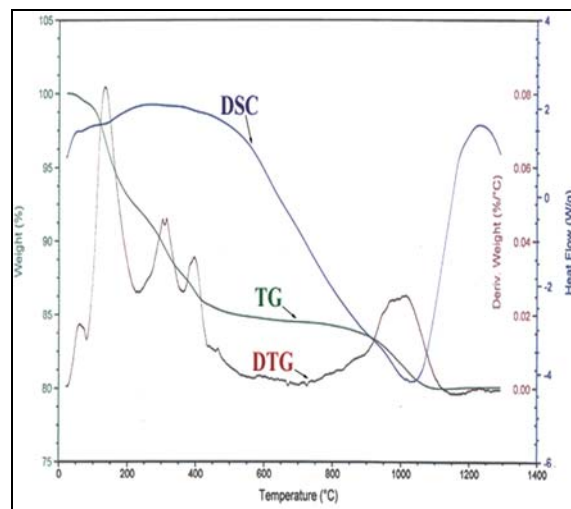
الگوی تفرق اشعه X از نمونه نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 نیتزیده شده در ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بدون در نظر گرفتن زمان ماندگاری در درجه حرارت ماکزیمم در شکل (۱۰-الف) نشان داد که فازهای حاصله عمدتاً مولایت و مقدار کمی فاز کریستوبالیت می‌باشد، این نکته نیز نشان دهنده انتخاب مناسب Al و Si در پیش‌سازه مذکور می‌باشد. الگوی تفرق اشعه X نمونه نیتزیده شده در ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و با زمان ماندگاری ۶ ساعت شکل (۱۰-ب) نشان داد که سنتز فازهای نیتزیدی علاوه بر درجه حرارت و زمان ماندگاری در درجه حرارت ماکزیمم تابع شدید میزان کربن و احتمالاً نوع کربن بوده و حتی در حضور پیش‌سازه‌ای با سطح ویژه $61/95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ نیز سنتز فاز نیتزیدی و در شرایط استوکیومتری و در درجه حرارت ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به میزان کافی مقدور نمی‌باشد و به دلیل عوامل همچون نسبت استوکیومتری کربن (میزان پلیمر)، درجه حرارت، زمان ماندگاری و سطح ویژه نانو کامپوزیت می‌تواند بر نوع فاز سیالون سنتز شده بسیار موثر باشد.

۴- نتیجه‌گیری

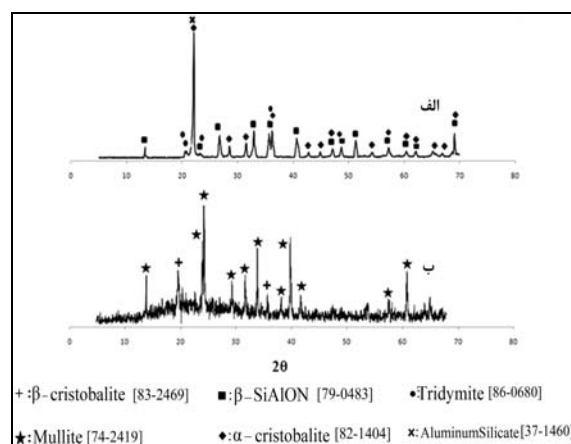
پیش‌سازه نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 به عنوان ماده اولیه جهت سنتز سیالون تهیه گردید.

بررسی نمونه‌ی پیش‌سازه سنتز شده توسط آزمایشات DSC, BET, TEM, SEM, MAS-NMR, XRD جهت اطمینان از حصول ساختار مناسب پیش‌سازه مزوپروس صورت پذیرفت. نتایج بررسی‌های آنالیز فازی نشان داد که ساختار مزوپروس، با تقارن $p6mm$ به خوبی تشکیل شده که نتایج SEM و TEM نیز این موضوع را به خوبی تایید نمود، نتایج بررسی‌های DSC و تحت گاز N_2 از پیش‌سازه نانو کامپوزیت، مشخص نمود که از دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به بالا فاز نیتزیدی امکان تشکیل دارد، همچنین نتایج بررسی‌های

نانو کامپوزیت سنتز شده در اثر فرآیند حرارتی و در بین درجه حرارت اتاق تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، حدود ۱۸ درصد کاهش وزن داشته که با توجه به منحنی DSC به از دست دادن آب ساختاری Al-SBA-15 پس از فرآیند سنتز سل-ژل، تجزیه پلیمر و همچنین تغییرات وزنی در حدود ۹۰۰-۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل خروج CO گازی و جذب نیتروژن در فرآیند نیتزیداسیون نسبت داده می‌شود. با توجه به الگوی DSC موجود در شکل (۹) شروع عملیات نیتزیداسیون از حدود ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و لذا سیکل پخت جهت اطمینان حصول فاز نیتزیدی و با توجه به مراجع به صورت شکل (۱) انتخاب گردید.



شکل (۹): نمودار TG/DSC نمونه نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15.



شکل (۱۰): طیف XRD نانو کامپوزیت P4VP/Al-SBA-15 نیتزیده شده:

(الف) زمان ماندگاری صفر ساعت و (ب) زمان ماندگاری ۶ ساعت.

- [5] M. Sopicka-Lizer, RA. Terpstra, and R. Metselaar, "Carbothermal Production of β -Sialon from Alumina, Silica and Carbon Mixture", *Journal of Material Science*, No.30, pp. 6363–6369, 1995.
- [6] H. Yoshimatsu, T. Yabuki, and H. Mihashi, "Preparation of Sialon from Mixture of SiO_2 and $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by Thermal Carbon-Reduction", *Journal of Ceramic Society*, No. 95, pp. 590–594, 1987.
- [7] K. J. D. Mackenzie, R. H. Meinhold, G. V. White, and C. M. Sheppard, "Carbothermal formation of β -Sialon from Kaolinite and Halloysite Studied by Si^{29} and Al^{27} solid-state MAS NMR", *Journal of Material Science*, No. 29, pp. 2611–2619, 1994.
- [8] F. J. Li, T. Wakihara, J. Tatami, K. Komeya, T. Meguro, "Synthesis of β -SiAlON Powder by Carbothermal Reduction–Nitridation of Zeolites with Different Compositions", *Journal of the European Ceramic Society* 27, pp. 2535–2540, 2007.
- [9] C. M. Sheppard and K. J. D. MacKenzie, "Silicothermal Synthesis and Densification of X-Sialon in the Presence of Metal Oxide Additives", *Ceramic Society* 19, pp. 535-541, 1999.
- [10] J. Li, H. Ma, Q. Fang, "Synthesis of Prismatic β -Sialon from the Precursor of SBA-15 Incorporated with $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ via Carbothermal Reduction", *Ceramics International* 34, pp. 1791–1795, 2008.
- [11] J. Kulys, R. vidziunate, "Kinetics of Laccase-Catalysed TEM Oxidation", *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 37, 79, 2005.
- [12] D. Zhao, J. Feng, Q. Hou, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka G.D. Stucky, "Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores", *Science* 279., pp. 548–552, 1998.
- [13] Q. Yan, Q. L. and Q. Liu, "Synthesise of Rod-Like High-Purity β -Sialon Powder by a Novel Carbothermal Reduction-Nitridation Method with a Nanocasting Procedure", *Journal of the American Ceramic Society*, pp.1-3, 2010.
- [14] S. Lowell, J. E Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", Springer ISBN: 1402023022 K.S.W, 2004.
- $^{29}\text{Si-NMR}$ و $^{27}\text{Al-NMR}$ نشان داد که حضور Al درون پودر نانو سایز حتمی بوده و Al در ترکیب با موقعیت‌های تتراهدرال قرار گرفته است. همچنین تغییر موقعیت محل پیک سیلیکون در نمونه P4VP/Al-SBA-15 و Al-SBA-15 حاکی از این مطلب است که پلیمریزاسیون بر روی سطح Al-SBA-15 به صورت موفقیت‌آمیزی صورت گرفته است. بررسی نتایج الگوی تفرق اشعه X، (XRD) از نمونه پخته شده در اتمسفر نیتروژن و در درجه حرارت‌های مختلف نشان داد که تعیین درجه حرارت و زمان نیتريداسیون از عوامل کنترل‌کننده اصلی سنتز فاز سیالون با خلوص بالا، سطح ویژه نسبتا بالا و مقدار مناسب می‌باشد. نمونه پخته شده در اتمسفر نیتروژن و در درجه حرارت‌های مختلف نشان داد که سنتز فازهای نیتريدی علاوه بر درجه حرارت و زمان ماندگاری در درجه حرارت ماکزیمم، تابع شدید میزان کربن و احتمالا نوع کربن بوده و حتی در حضور پیش‌سازهای با سطح ویژه $61/95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ نیز سنتز فاز نیتريدی، در شرایط استوکیومتری از لحاظ مقدار کربن و در درجه حرارت ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به طور کامل قابل انجام نمی‌باشد و در نظر گرفتن میزان کربن بالاتر از استوکیومتری امری اجتناب‌ناپذیر می‌باشد.

۵- مراجع

- [1] K. H. Jack, W. I Wilson, "Ceramics based on Si-Al-O-N and Related Systems", *Nature Physical Science*, Vol. 238, No. 80, pp. 28-29, 1972.
- [2] T. Ekstrom and M. Nygren, "Journal of the American Ceramic Society", pp. 259-276, 1992.
- [3] J. G. Lee, I. B. Cutler, "Sinterable Sialon Powder by Reaction of Clay with Carbon and Nitrogen", *American Ceramic Society Bulletin*, pp. 869–871, 1979.
- [4] K. H. Jack, " Review, Sialon and Related Nitrogen Ceramics ", *Journal of Material Science*, Vol. 11, pp. 1135-1158, 1978.

۶- پی‌نوشت

- 1- Intercalation compound
2- Santa Barbara Amorphous