

УДК 544.723.21

## Структура и пористость карбида кремния, полученного матричным способом

Н. Д. Щербань, С. Н. Филоненко, С. А. Сергеенко,  
П. С. Яремов, В. Г. Ильин

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: nataliyalisenko@ukr.net

*Карботермическим восстановлением с использованием углерод-кремнеземных композитов на основе кремнеземных мезопористых молекулярных сит (SBA-15, KIT-6, MCF, SBA-3) получен карбид кремния  $\beta$ -модификации с развитой поверхностью и большим объемом пор. Формированию карбида кремния с высокими параметрами пористости способствуют использование матрицы ММС KIT-6 3-мерной структуры со взаимно пересекающейся системой мезопор, близкое к стехиометрическому отношению  $C/SiO_2$ , а также более высокий уровень заполнения пор кремнеземного ММС углеродом.*

**Ключевые слова:** карбид кремния, матричный синтез, карботермическое восстановление, реплика, пористость.

Карбид кремния отличается уникальными физическими и химическими свойствами, такими как высокая теплопроводность, химическая, термическая и механическая устойчивость, полупроводниковая природа, а также высокая подвижность электронов, что в совокупности придает ему полезные функциональные характеристики и обуславливает возможность и перспективность практического применения (в катализе, электронных устройствах, в качестве компонента структурной керамики и др.) [1—3]. Так, карбид кремния с нанесенными переходными металлами и оксидами проявляет высокую каталитическую активность в реакциях гидродесульфурзации, изомеризации линейных насыщенных углеводородов, избирательного окисления сероводорода до элементной серы, гидрирования бутадиена [4] и в других высокотемпературных и высокоэкзотермических реакциях. Также выявлена высокая фотокаталитическая активность полупроводниковых наностержней карбида кремния, покрытых слоем аморфного  $SiO_2$ , в процессах фотодеградация уксусного альдегида [5].

Для синтеза карбида кремния, в частности нановолокон, разработаны различные способы, в том числе CVD-метод (осаждение из газовой фазы), дуговой разряд, карботермические процессы с использованием углеродных нанотрубок и активированных углеродных материалов, лазерное распыление и др. Карботермическое восстановление ок-

сида кремния является самым простым и экономичным способом синтеза наноструктур SiC. В качестве источника кремния в карботермических реакциях используют диоксид  $SiO_2$  и монооксид кремния SiO [6, 7].

В настоящее время повышенный интерес вызывает пористый карбид кремния, который, кроме прочего, может быть использован в роли носителя катализаторов. Такой карбид кремния в основном сохраняет все свойства объемного непористого материала, но, что особенно важно, обладает развитой пористой структурой, а в условиях матричного синтеза приобретает также пространственную упорядоченность в наноразмерном диапазоне. В одном из способов получения пористого карбида кремния с высокой удельной поверхностью используется карботермическое восстановление свежесинтезированного композита  $SiO_2/C$  в температурном диапазоне 1250—1450 °C [3]. В альтернативных методиках используется пропитка пиролизованной древесины кремнием при температурах выше точки плавления Si [8], взаимодействие активированного углерода с газообразным SiO при температурах 1200—1500 °C [9].

Как исходные материалы для синтеза пористого SiC использовали кремнеземные мезопористые матрицы с высокоупорядоченной пространственной организацией. Так, методом карботермического восстановления углеродсодержащего кремнеземного

мезопористого молекулярного сита (ММС) типа МСМ-48 получали карбид кремния с удельной поверхностью  $120 \text{ м}^2/\text{г}$  (объем пор до  $\sim 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ ) [10]. Подобным способом синтезировали волокна и нанотрубки карбида кремния [11]. Инфильтрацией паров диметилдихлорсилана из потока водорода в ММС типа МСМ-48 или SBA-15 и последующим разложением при  $750\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$  получали промежуточные продукты — нанокомпозиты SiC/МСМ-48 и SiC/SBA-15, а после удаления кремнеземной матрицы — соответствующие рентгеноаморфные низкоупорядоченные мезопористые SiC-реплики с объемом пор до  $1 \text{ см}^3/\text{г}$ , диаметром пор  $7,0 \pm 3,0 \text{ нм}$  и удельной поверхностью  $\sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$  [12].

Нанокристаллические образцы  $\beta$ -SiC с удельной поверхностью до  $150 \text{ м}^2/\text{г}$  и мезопористостью (до  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ ) получали взаимодействием сублимированного Si с мезопористыми углеродными наноструктурами при температуре  $1200\text{--}1300 \text{ }^\circ\text{C}$  [13].

Матричный способ получения карбида кремния, обладающего высокими сорбционными характеристиками, представляется наиболее перспективным, к тому же этот способ предполагает возможность целенаправленного регулирования структуры и пористости получаемых материалов. Вместе с тем некоторые вопросы матричного синтеза карбида кремния в процессе карботермического восстановления углерод-кремнеземных композитов остаются невыясненными, в частности влияние пористой структуры исходного кремнеземного ММС, природы органического прекурсора, отношения C/SiO<sub>2</sub> и др.

Цель настоящей работы состояла в выяснении влияния условий матричного синтеза (пористой структуры кремнеземной матрицы, отношения углерод/кремнезем) на структуру, дисперсность и пористость карбида кремния.

Исходные кремнеземные ММС-матрицы SBA-3, SBA-15, KIT-6, MCF получали с использованием известных методик [14]. Синтезированные кремнеземные ММС после детемплатирования (прокаливание на воздухе при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч) использовали для получения углерод-кремнеземных композитов карбонизацией сахарозы в порах ММС в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Для этого навеску исходного ММС пропитывали водным раствором, содержащим определенные количества сахарозы и серной кислоты, сушили при температуре  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч, а затем в течение такого же времени выдерживали при  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный композит снова смешивали с водным раствором сахарозы и серной кислоты. После повторной обработки в идентичных условиях полученный порошок темно-коричневого цвета на-

гревали (скорость  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в инертной атмосфере (аргон) до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали при указанной температуре 2,5 ч. Синтезированные углерод-кремнеземные композиты подвергали термической обработке при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  (скорость  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в течение 9 ч в инертной атмосфере. Полученные порошки очищали прокаливанием на воздухе при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  и обработкой в растворе плавиковой кислоты от непрореагировавших частиц углерода и оксида кремния. Очищенные образцы представляли собой порошки серого цвета.

Фазовый состав полученных образцов анализировали, используя рентгеновский дифрактометр «D8 ADVANCE» с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением.

ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре «Spectrum One» («Perkin Elmer») в частотном диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ . Образцы таблетировали прессованием 2 мг высокодисперсного порошка с 30 мг KBr.

Адсорбцию азота измеряли объемметрическим методом (77 К, до 1 атм) на анализаторе пористых материалов «Sorptomatic 1990». Удельную поверхность  $S_{\text{ВЕТ}}$  рассчитывали по уравнению ВЕТ [15]. Размер мезопор определяли, используя метод ВЛН [16]. Размер микропор рассчитывали по уравнению Horvath — Kawazoe (НК) [17]. Для материалов, содержащих микро- и мезопоры, значения объема микропор уточнялись сравнительным методом *t*-plot [15]. Дополнительно рассчитывали начальный адсорбционный потенциал  $|\Delta\mu_0|$  по методу определения удельной поверхности по избыточной поверхностной работе [18].

Термографические исследования проводили на дериватографе Q-1000 в интервале температур от комнатной ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе. Скорость нагревания образца и стандарта составляла  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Дифрактограммы всех полученных образцов карбида кремния характеризуются наличием узких интенсивных рефлексов в среднеугловой области  $2\theta$  (рис. 1, а). Все исследуемые образцы SiC представляют собой практически чистую низкотемпературную  $\beta$ -модификацию карбида кремния ( $\beta$ -SiC) и содержат примесные количества  $\alpha$ -модификации SiC. Присутствие  $\alpha$ -SiC проявляется только одним слабым рефлексом — при  $2\theta = 33,7^\circ$ , который соответствует межплоскостному расстоянию  $d_0 \approx 0,3 \text{ нм}$ . Иные кристаллические фазы (углерод, кремнезем или др.) в полученных образцах не выявлены. Средний размер частиц синтезированных образцов карбида кремния, рассчитанный по уширению дифракционного рефлекса при  $2\theta = 35,7^\circ$  по уравнению Шеррера, составляет  $\sim 20 \text{ нм}$ , что меньше, чем в случае использования других

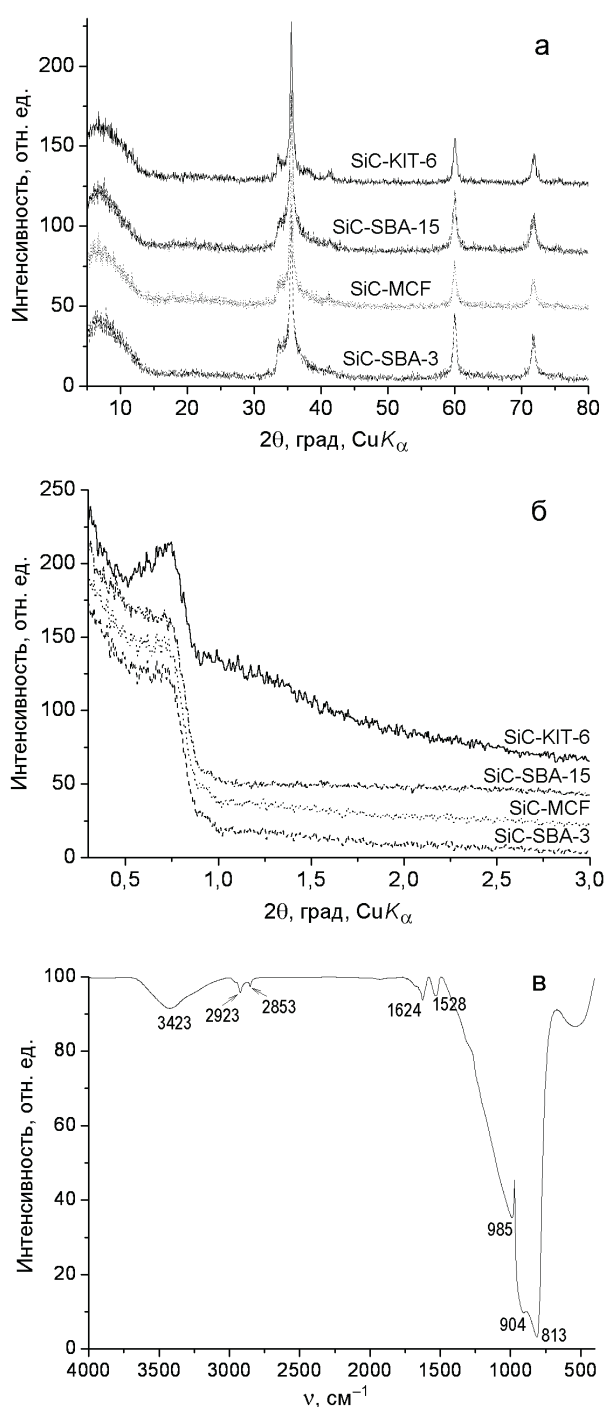


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов карбида кремния в области средних (а) и малых (б) углов; ИК-спектр образца карбида кремния (SiC-SBA-15) (в).

источников кремния и углерода. Так, при использовании фенолформальдегидного полимера и TEOS образуются частицы карбида кремния размером 50 нм [3].

Анализ дифрактограмм в малоугловой области (рис. 1, б) свидетельствует о формировании преимущественно пространственно неупорядоченных образцов карбида кремния. Только при использовании КИТ-6 в качестве источника кремнезема дифрактограмма полученного образца SiC-KIT-6 характеризуется наличием относительно широкого малоинтенсивного рефлекса при  $2\theta = 0,71^\circ$ , что соответствует межплоскостному расстоянию  $d_0 \approx 12$  нм. Возможно, наличие некоторой пространственной упорядоченности образца SiC-KIT-6 обусловлено тем, что исходная матрица Si-MMC КИТ-6 представляет собой 3-мерную кубическую структуру, в которой система мезопор является взаимно пересекающейся, а диаметр мезопор достаточно большой (~7 нм). Такие особенности структуры не свойственны другим кремнеземным матрицам, которые были использованы для получения карбида кремния. В частности, SBA-3 характеризуется меньшим объемом ( $V_{\text{ме}} = 0,80 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $V_{\text{ми}} = 0,015 \text{ см}^3/\text{г}$ ) малых мезопор ( $D_{\text{ме}} = 2,2$  нм) [19], в SBA-15 размер пор близок к КИТ-6 (~7 нм), но мезопоры являются цилиндрическими, что усложняет репликацию структуры матрицы, особенно при высоких температурах. В MCF размер пор (~20 нм), вероятно, оказывается слишком большим для полного равномерного заполнения исходного кремнеземного MMC органическим прекурсором, что также затрудняет пространственную организацию продуктов карбонизации и карбидизации.

Анализ ИК-спектров полученных образцов (рис. 1, в) согласуется с результатами РФА и подтверждает наличие фазы SiC. В спектрах проявляются характерные полосы поглощения, обусловленные преимущественно валентными и деформационными колебаниями связей Si—C карбида кремния. Наиболее интенсивная полоса поглощения при 900—810  $\text{см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями связей Si—C. На поверхности карбида кремния могут находиться группы  $\text{CH}_x$  (полосы поглощения при 2928 и 2855  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям связей C—H в  $\text{CH}$ -,  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группах). Полоса поглощения при 1080  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая асимметричным валентным колебаниям связи Si—O, в спектре не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии остаточного кремнезема.

Согласно результатам термографического анализа полученные образцы карбида кремния при прокаливании на воздухе обладают высокой термической устойчивостью (до 1000 °C), что проявляется наличием стадии потери веса (~3 %), соответствующей удалению воды, только при 80 °C. Температура этого эффекта на TG-кривой совпадает с таковой для коммерческого образца SiC, несколько меньшим при

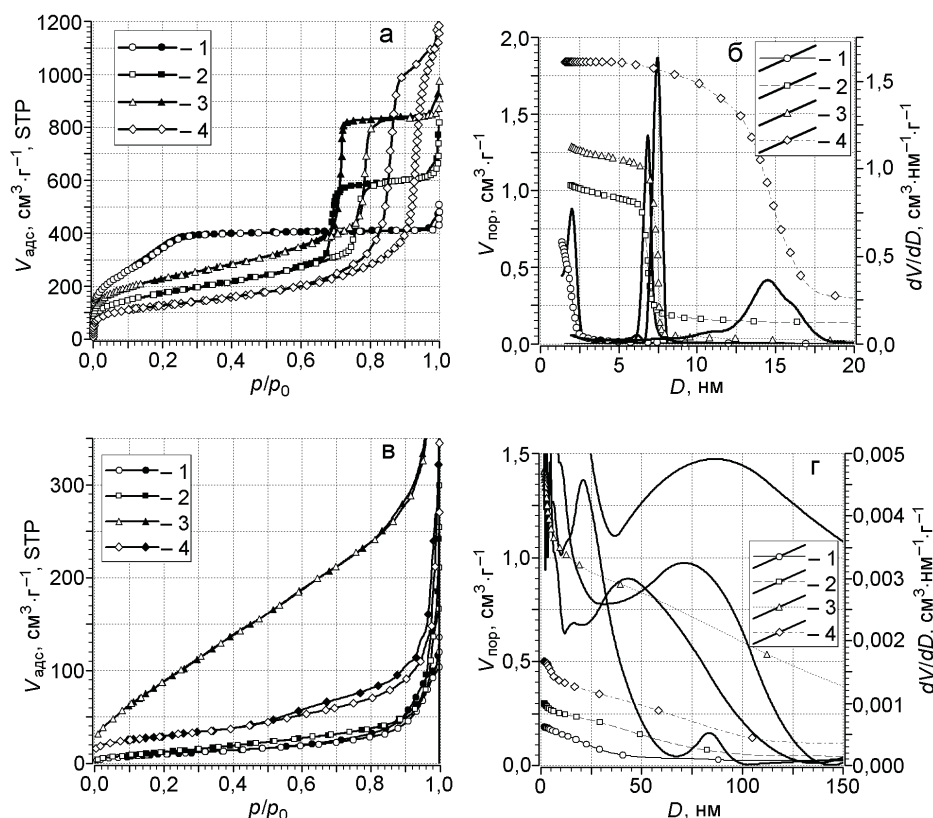


Рис. 2. Адсорбция азота (77 К) исходными кремнеземными матрицами (а, б) и образцами карбида кремния (в, г), полученными на основе углерод-кремнеземных композитов (прекурсор — сахараза) последовательной карбонизацией и карбидизацией в матрицах типа SBA-3 (1), SBA-15 (2), KIT-6 (3), MCF (4): а, в — изотермы адсорбции; б, г — распределение пор по размеру (метод ВДН).

этом является содержание воды (~2 %), что можно объяснить наличием пор в полученных образцах, в сравнении с коммерческим. Отмеченное подтверждает отсутствие фазы непрореагировавшего углерода.

Анализ результатов ад(де)сорбции азота (рис. 2, таблица) свидетельствует о том, что полученные образцы карбида кремния обладают развитой поверхностью (до 410 м<sup>2</sup>/г), большим объемом пор (до ~1 см<sup>3</sup>/г), характеризующихся широким распределением по размерам. Следует также отметить большую внешнюю поверхность полученных образцов, доля которой составляет до 85 % в образце SiC-MCF, что может быть обусловлено большим размером пор исходного кремнеземного ММС и последующим неравномерным их заполнением углеродом.

Как свидетельствует анализ результатов адсорбционных измерений (таблица), параметры пористости полученных образцов карбида кремния в определенной мере соответствуют адсорбционным характеристикам исходных кремнеземных матриц, исключением в данном ряду является только MCF,

что, вероятно, обусловлено его относительно широкой пористостью ( $D \approx 20$  нм). В других случаях развитая пористость и поверхность кремнеземной матрицы, в частности большой объем мезопор (до 1,34 см<sup>3</sup>/г) размером 6—8 нм и удельная поверхность (до 835 м<sup>2</sup>/г) KIT-6 способствуют формированию образцов карбида кремния (SiC-KIT-6) с наиболее высокими параметрами пористой структуры ( $S_{\text{ВЕТ}} = 410$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\Sigma} = 1,02$  см<sup>3</sup>/г,  $D > 50$  нм).

Большее соответствие сорбционных характеристик карбида кремния прослеживается для углеродных реплик соответствующих матриц (таблица), что можно объяснить уровнем заполнения пор и плотностью упаковки углеродного компонента углерод-кремнеземных композитов, определяющим цельность структуры карбида кремния, сформированного на последующей стадии карботермического восстановления. Так, параметры пористости образцов SiC полностью коррелируют с соответствующими адсорбционными характеристиками углеродных реплик: образцу карбида кремния (SiC-KIT-6) с наиболее развитой пористостью соответствует углеродная реплика с наиболее высокими

**Структурно-сорбционные характеристики (по ад(де)сорбции N<sub>2</sub>, 77 К) исходных кремнеземных матриц, образцов углеродных реплик и карбида кремния, полученных из углерод-кремнеземных композитов (прекурсор — сахароза) с использованием матриц SBA-3, SBA-15, KIT-6, MCF**

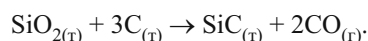
Образец	$V_{\text{ми}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{ме}}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{\text{ме}}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{\text{max}}$ , нм	$S_{\text{внеш}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$ \Delta\mu_0 $ , кДж/моль
Исходные кремнеземные матрицы								
SBA-3	0,02	0,62	1020	2,0	5	1130	0,64	9,4
SBA-15	0,06	0,90	425	6,8	55	630	0,96	11,5
KIT-6	0,11	1,23	530	7,4	50	835	1,34	12,5
MCF	0,04	1,69	355	14,5	—	465	1,73	15,0
Углеродные реплики (растворение кремнеземного каркаса C/SiO <sub>2</sub> -композитов в HF)								
C-SBA-3	0,30*	0,26	—	—	35	1025	0,57	~14,0
C-SBA-15	0,11	1,01	733	3,6	130	1125	1,12	28,0
C-KIT-6	0,05	1,99	1210	3,1; 10,9**	120	1570	2,04	19,0
Образцы SiC (карботермическое восстановление C/SiO <sub>2</sub> -композитов при 1400 °С, Ar)								
SiC-SBA-3	—	0,16	40	21	—	40	0,16	3,5
SiC-SBA-15	—	0,26	50	43	5	55	0,26	2,6
SiC-KIT-6	—	Не определяется	>50	>50	210	410	1,02	2,9
SiC-MCF	—	Не определяется	>50	>50	90	105	0,42	3,1

*Примечание.*  $V_{\text{ми}}$ ,  $S_{\text{ме}}$  и  $S_{\text{внеш}}$  рассчитывали по методу *t-plot*;  $V_{\Sigma}$  — суммарный объем пор при  $p/p_0 = 1,0$ ; \*параметры микропор по уравнению Дубинина — Радускевича ТОЗМ; \*\* диаметр пор  $D_{\text{max}}$  по методу ВЛН, определенный по адсорбционным ветвям изотерм.

сорбционными характеристиками ( $S_{\text{ВЕТ}} = 1570$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\Sigma} = 2,04$  см<sup>3</sup>/г).

Существенные различия размеров пор — большие мезопоры и даже макропоры ( $D > 50$  нм) в синтезированных образцах карбида кремния обусловлены, по-видимому, недостаточно высокой степенью заполнения мезопор продуктами карбонизации сахарозы, а также участием вещества (кремнезема) каркаса матриц в образовании карбида.

Процесс термического взаимодействия между кремнеземом и углеродом включает несколько стадий [2, 20, 21] и выражается суммарной реакцией



Карбид кремния может образовываться вследствие взаимодействия углерода или монооксида углерода с монооксидом кремния SiO, который, в свою очередь, образуется в результате реакции между кремнеземом и углеродом. При меньших мольных отношениях C/SiO<sub>2</sub>, чем стехиометрическое (C/SiO<sub>2</sub> = 3 согласно

суммарной реакции), следует ожидать существенное уменьшение скорости образования монооксида кремния и, соответственно, затруднение формирования кристаллической фазы карбида кремния (или образование частиц SiC слишком малого размера, недостаточного для обнаружения методом РФА). В работе [8] показано, что дополнительная пропитка углерод-кремнеземных нанокompозитов с низким соотношением C/SiO<sub>2</sub> (1,90 и 2,51) органическим веществом (полифурфуроловым спиртом) с последующей карбонизацией приводит к дополнительному образованию фазы карбида кремния, хотя отношение C/SiO<sub>2</sub> повышается при этом незначительно (2,13 и 2,55 соответственно). Авторы объясняют этот экспериментальный факт значительным повышением локальных концентраций SiO и CO вследствие взаимодействия между стенками вещества углерод-кремнеземного композита и дополнительно инфильтрированным углеродом. В настоящей работе, несмотря на то что соотношение C/SiO<sub>2</sub> меньше стехиометрического (1,4 для углерод-кремнеземного композита-прекурсора

SiC-SBA-3; 2,2 — для SiC-SBA-15; 2,8 — для SiC-KIT-6), наблюдается формирование высококристаллической фазы карбида кремния для всех используемых ММС. Все исходные углерод-кремнеземные композиты получали двойной пропиткой кремнеземных ММС сахарозой, что позволяет предположить возможность формирования карбида кремния в процессе карботермического восстановления не только благодаря близкому к стехиометрическому отношению  $C/SiO_2$ , но и уровнем заполнения пор кремнеземного ММС углеродом, чему способствует концентрирование вещества в порах и сорбционное взаимодействие со стенками каркаса матрицы. К тому же для углерод-кремнеземного композита на основе мезоячейистой пены MCF  $C/SiO_2 = 3,9$ , т. е. больше стехиометрического, что также должно способствовать образованию карбида кремния. Однако степень кристалличности всех полученных образцов SiC оказалась сравнимой. Таким образом, применение последовательной пропитки кремнеземных матриц органическим веществом-прекурсором позволяет увеличить общий уровень заполнения углеродом мезопор ММС, а также определенных участков стенок каркаса, что облегчает локальное образование частиц карбида кремния и их дальнейший рост с формированием широкопористых SiC-каркасов.

Сопоставление параметров пористой структуры исходных кремнеземных матриц, углеродных реплик, полученных из соответствующих углерод-кремнеземных композитов-прекурсоров (после растворения остаточного кремнезема в плавиковой кислоте), и образцов карбида кремния (карботермическое восстановление при 1400 °C) позволяет проследить некоторые особенности формирования фазы SiC (рис. 2, таблица). С увеличением размера и объема мезопор в ряду исследованных ММС типа SBA-3, SBA-15, KIT-6 и MCF (от 2,2 нм и 0,62 см<sup>3</sup>/г для SBA-3 до 14,5 нм и 1,69 см<sup>3</sup>/г для MCF) увеличивается толщина стенок углеродного каркаса в соответствующих композитах, что обнаруживается при анализе пористой структуры соответствующих углеродных реплик, а также содержание в них углерода ( $C/SiO_2$  от 1,4 до 3,9). Этому способствует также возрастание адсорбционного потенциала в указанном ряду матриц. Увеличение объема и удельной поверхности мезопор в углеродных репликах обусловлено соответствующим изменением симметрии структуры и толщины стенок мезопор в указанном ряду матриц и также указывает на увеличение межфазного пространства, в котором происходят карботермические процессы образования и роста частиц фазы SiC. Максимальные величины объема и удельной поверхности мезопор, которые

наблюдаются для углеродной реплики C-KIT-6, соответствуют наибольшей удельной поверхности образца SiC-KIT-6 ( $S_{\text{ВЕТ}} = 410 \text{ м}^2/\text{г}$ ), причем этот образец характеризуется самым широким распределением мезопор по размерам, наибольшим их размером и максимальной величиной внешней удельной поверхности (210 м<sup>2</sup>/г), что, очевидно, обусловлено формированием частиц SiC малого размера. Для образца SiC-SBA-3, полученного на основе углерод-кремнеземного композита с наименьшей площадью поверхности межчастичных мезопор, наоборот, зафиксированы минимальные величины объема (0,16 см<sup>3</sup>/г) и удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$ ) мезопор, а также наименьший размер и максимальная однородность мезопор по размерам.

Полученные результаты свидетельствуют, что в условиях сравнительно высоких значений «межфазного» объема и удельной поверхности углерод-кремнеземных композитов, характерных для образцов на основе высокопористых и широкопористых матриц типа KIT-6 и MCF, формируются высокодисперсные и неоднородные по размерам пор фазы SiC с высокой удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}} = 100\text{—}400 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Наличие в исходной кремнеземной матрице пор диаметром 6—8 нм позволяет сорбировать достаточно большое количество органического прекурсора для формирования углерод-кремнеземных композитов с отношением  $C/SiO_2$ , близким к стехиометрическому. Для углерод-кремнеземных композитов на основе матриц типа SBA-3 с узкими мезопорами (немного больше 2,0 нм) и микропорами пространства для формирования отдельных высокодисперсных частиц фазы SiC недостаточно, и, очевидно, происходит взаимодействие компонентов на границе углеродной и кремнеземной фаз с формированием однородной по размерам мезопористой фазы SiC. Однако относительно малые поры у SBA-3 не обеспечивают оптимальную полноту заполнения их прекурсором и образование достаточного количества углерода для реакции карботермического восстановления ( $C/SiO_2 = 1,4$ ), в результате чего формируются фазы SiC с низкими величинами объема и удельной поверхности пор ( $S_{\text{ВЕТ}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Таким образом, на основе углерод-кремнеземных композитов (исходные кремнеземные матрицы типа SBA-15, KIT-6, MCF, SBA-3) получены образцы карбида кремния, представляющие собой практически чистую  $\beta$ -модификацию (размер кристаллитов составляет ~20 нм) и обладающие высокими структурно-сорбционными характеристиками —  $S_{\text{ВЕТ}}$  до 410 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}}$  до 1,0 см<sup>3</sup>/г, которые превышают соответствующие показатели описанных

в литературе аналогов [8—11]. Возможность формирования и сорбционные характеристики карбида кремния в процессе карботермического восстановления определяются типом и пористостью кремнеземного ММС, отношением C/SiO<sub>2</sub>, а также уровнем заполнения пор кремнеземного ММС углеродом благодаря сорбционному концентрированию вещества в порах и сорбционному взаимодействию углерода со стенками каркаса матрицы. Использование исходного кремнеземного ММС КИТ-6, обладающего 3-мерной структурой с взаимно пересекающейся системой мезопор, большим сорбционным объемом, что позволяет приблизиться к отношению C/SiO<sub>2</sub>, близкому к стехиометрическому, а также последовательное заполнение пор матрицы органическим прекурсором позволяют получать карбид кремния с наиболее высокими параметрами пористости среди синтезированных образцов. Это открывает возможность использования полученных образцов в роли носителей катализаторов для высокотемпературных процессов.

#### Литература

1. Ledoux M. J., Pham-Huu C. // *Cattech*. — 2001. — **5**. — P. 226—246.
2. Yao J., Wang H., Zhang X. et al. // *J. Phys. Chem. C*. — 2007. — **111**, N 2. — P. 636—641.
3. Jin G. Q., Guo X. Y. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2003. — **60**, N 1. — P. 207—212.
4. Lianos L., Berthet A., Deranlot C. et al. // *J. Catal.* — 1998. — **177**, N 1. — P. 129—136.
5. Zhou W., Yan L., Wang Y. et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2006. — **89**, N 1. — P. 13105—13105.
6. Shi Y. F., Meng Y., Chen D. H. et al. // *Adv. Funct. Mater.* — 2006. — **16**, N 4. — P. 561—567.
7. Pan Z., Lai H. L., Au F. C. et al. // *J. Adv. Mater.* — 2000. — **12**, N 16. — P. 1186—1190.
8. Esposito L., Sciti D., Piancastelli A. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2004. — **24**, N 2. — P. 533—540.
9. Vogli E., Mukerji J., Hoffman C. et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2001. — **84**, N 6. — P. 1236—1240.
10. Parmentier J., Patarin, J., Dentzer J. et al. // *Ceram. Int.* — 2002. — **28**, N 1. — P. 1—7.
11. Yang Z., Xia Y., Mokaya R. // *Chem. Mater.* — 2004. — **16**, N 20. — P. 3877—3884.
12. Krawiec P., Weidenthaler C., Kaskel S. // *Ibid*, N 15. — P. 2869—2880.
13. Liu Z., Shen W., Bu W. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2005. — **82**, N 1. — P. 137—145.
14. Zhao D., Feng J., Huo Q. et al. // *Science*. — 1998. — **279**, N 5350. — P. 548—552.
15. Gregg S. G., Sing K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. — New York : Acad. press, 1982. — P. 94.
16. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1951. — **73**, N 1. — P. 373—380.
17. Horvath G., Kawazoe K. // *J. Chem. Eng. Jap.* — 1983. — **16**. — P. 470—475.
18. Adolphs J. // *Appl. Surface Sci.* — 2007. — **253**. — P. 5645—5649.
19. Chen F., Xu X. J., Shen S. et al. // *Micropor. and Mesopor. Mater.* — 2004. — **75**, N 3. — P. 231—235.
20. Vix-Guterl C., Ehrburger P. // *Carbon*. — 1997. — **35**, N 10. — P. 1587—1592.
21. Liang C. H., Meng G. W., Zhang L. D. et al. // *Chem. Phys. Lett.* — 2000. — **329**. — P. 323—328.

Поступила в редакцию 8 октября 2015 г.

#### Структура та пористість карбиду кремнію, одержаного матричним способом

Н. Д. Щербань, С. М. Філоненко, С. А. Сергієнко,  
П. С. Яремов, В. Г. Ільїн

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: nataliyalisenko@ukr.net

*Карботермічним відновленням з використанням вуглець-кремнеземних композитів на основі кремнеземних мезопористих молекулярних сит (SBA-15, KIT-6, MCF, SBA-3) одержано карбід кремнію β-модифікації з розвиненою поверхнею і великим об'ємом пор. Формуванню карбиду кремнію з високими параметрами пористості сприяють використання матриці ММС КИТ-6 3-вимірної структури із системою мезопор, що взаємно перетинаються, близьке до стехіометричного відношення C/SiO<sub>2</sub>, а також вищий рівень заповнення пор кремнеземного ММС вуглецем.*

**Ключові слова:** карбід кремнію, матричний синтез, карботермічне відновлення, репліка, пористість.

## Structure and Porosity of Silicon Carbide Obtained by Matrix Method

*N. D. Shcherban, S. M. Filonenko, S. A. Sergiienko,  
P. S. Yaremov, V. G. Ilyin*

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: nataliyalisenko@ukr.net

*Samples of  $\beta$ -modification of silicon carbide with developed surface and large pore volume were prepared by carbothermal reduction using carbon-silica composites based on silica mesoporous molecular sieves (SBA-15, KIT-6, MCF, SBA-3). Formation of silicon carbide with high porosity parameters was due to use of KIT-6 MMS with 3-dimensional intercross mesopore system as a matrix, close to stoichiometric ratio of C/SiO<sub>2</sub>, and a higher level of filling of silica MMS pores with carbon.*

**Key words:** silicon carbide, matrix synthesis, carbothermal reduction, replica, porosity.