

УДК 544.723.21

## Повышение пористости карбида кремния путем его формирования в микромезопористых цеолитоподобных матрицах

Н. Д. Щербань, С. Н. Филоненко, П. С. Яремов

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

*Установлено, что высокотемпературная обработка углерод-кремнеземных композитов на основе микромезопористых цеолитоподобных материалов позволяет получить карбид кремния  $\beta$ -модификации, сорбционные характеристики которого существенно выше, чем у аналогов, полученных с использованием широкопористых кремнеземных экзотемплатов (мезоячеистых пен). Формированию карбида кремния с развитой пористостью способствует наличие в экзотемплате большого объема сравнительно однородных мезопор, что позволяет достичь близкого к стехиометрическому отношения  $C/SiO_2$ .*

**Ключевые слова:** карбид кремния, карботермическое восстановление, темплатный синтез, микромезопористые цеолитоподобные материалы, пористость.

Карбид кремния является важным полупроводниковым материалом, обладающим высокими теплопроводностью, термической и механической устойчивостью, твердостью, химической инертностью. В связи с этим получение на основе карбида кремния дисперсных, пористых, химически и термически устойчивых адсорбентов, носителей, катализаторов и материалов другого функционального назначения является актуальной и практически важной задачей [1—3].

В частности, образцы SiC с нанесенными переходными металлами или оксидами металлов проявляют высокую каталитическую активность в различных высокотемпературных и высокоэкзотермических реакциях. Например, использование  $\beta$ -SiC со сравнительно развитой поверхностью (более 20 м<sup>2</sup>/г), полученного методом синтеза с эффектом памяти формы (shape memory synthesis), как носителя катализатора ванадил пирофосфата (VPO) в реакции прямого окисления бутана в малеиновый ангидрид благодаря контролю температуры поверхности катализатора, обусловленного высокой теплопроводностью носителя, позволяет повысить выход целевого продукта (от 24 до 54 %) [4]. Наночастицы Ni, нанесенные на пористый карбид кремния, а также окисленный карбид кремния проявляют высокую каталитическую активность в реакции углекислотного риформинга метана [5].

Одним из наиболее эффективных и регулируемых способов получения карбида кремния представляется карботермическое восстановление оксидов кремния (SiO<sub>2</sub> и SiO) [6, 7]. Эффективность такого процесса определяется дисперсностью и соответственно площадью контакта исходных реагентов. Отсюда возникает идея матричного или экзотемплатного синтеза карбида кремния с использованием в качестве источника оксида кремния кремнеземных мезопористых молекулярных сит (ММС) и в качестве углеродного компонента карбонизованного органического вещества в порах кремнеземной матрицы, т. е. углерод-кремнеземных композитов, применяемых для матричного синтеза углеродных мезопористых материалов. В результате такого синтеза можно ожидать формирование пористого наноструктурированного карбида кремния в соответствии с типом исходного кремнеземного ММС, в частности, особенностью его пористой структуры.

Для получения пористого SiC может использоваться инфильтрация паров органических веществ в поры кремнеземных ММС. Так, инфильтрация пропилена в МСМ-48, пиролиз и дальнейшее карботермическое восстановление углерод-кремнеземного композита (1250—1450 °С) приводят к формированию карбида кремния с удельной поверхностью 120 м<sup>2</sup>/г [7].

Один из способов получения пористого карбида кремния предусматривает применение золь-гель процесса с последующим карботермическим восстановлением свежесинтезированного композита  $\text{SiO}_2/\text{C}$  при температуре 1250 °С [8]. Для приготовления бинарного углерод-кремнеземного геля (и, соответственно, ксерогеля после высушивания) используется полимер фенола и формальдегида, а также тетраэтилортосиликат. Добавление нитрата никеля в такие гели приводит к образованию карбида кремния с более развитой пористостью по сравнению с проведением карботермического процесса без участия  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ( $S_{\text{ВЕТ}}$  112 вместо 47  $\text{м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}}$  0,31 вместо 0,13  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $D_{\text{пор}}$  10 вместо 45 нм), что обусловлено, очевидно, образованием активных компонентов карбида или силицида никеля.

Нагревание выровненных углеродных нанотрубок (отдельных изолированных, расположенных на расстоянии около 100 нм друг от друга перпендикулярно к поверхности субстрата) с монооксидом кремния при температуре 1400 °С в течение 2 ч позволило получить ориентированные нанопроволоки карбида кремния [9]. Ориентация, диаметр (10—40 нм) и длина (до 2 мм) сформированных SiC-наноструктур полностью соответствовала аналогичным параметрам исходных углеродных нанотрубок, что свидетельствует об их темплатирующей роли в указанной реакции.

Основными факторами, влияющими на кинетику карботермического восстановления и тип наноструктуры образующегося карбида кремния, считаются пористость исходной кремнеземной матрицы, отношение  $\text{C}/\text{SiO}_2$ , а также структура исходных углерод-кремнеземных композитов [10].

Карботермическим восстановлением углерод-кремнеземных композитов на основе SBA-15 и сахарозы получен карбид кремния, характеризующийся развитой поверхностью (120—190  $\text{м}^2/\text{г}$ ) и морфологией нитевидных кристаллов или нанотрубок [11]. Меньшая продолжительность карботермического процесса (до 14 ч) при 1250—1300 °С приводит к образованию нитевидных кристаллов диаметром 50—90 нм и длиной более 20 мкм. При увеличении продолжительности реакции до 20 ч происходит формирование нанотрубок, имеющих диаметр 60—100 нм и длину более 10 мкм.

Карботермическое восстановление углерод-кремнеземных ксерогелей (полученных из реакционных смесей на основе сахарозы и TEOS) приводит к образованию мезопористого ( $D_{\text{пор}}$  2—30 нм,  $S_{\text{ВЕТ}}$  140  $\text{м}^2/\text{г}$ ) карбида кремния с морфологией игольчатых сфер [12].

Одним из возможных направлений дальнейшего развития способов получения пористого карбида кремния представляется использование в качестве источника кремния мезопористых или иерархических цеолитов.

Цель настоящей работы состоит в выяснении влияния условий экзотемплатного синтеза (пористой структуры кремнеземной матрицы, отношения углерод/кремнезем) с использованием микромезопористых цеолитоподобных материалов на структуру и пористость карбида кремния.

Образец SiC-1 получен из смеси сахарозы и диоксида кремния (Аэросил А-175), массовое отношение сахароза/кремнезем составляет 3.

Исходные алюмосиликатные экзотемплаты ВЕА-МСМ, ВЕА-КИТ-6 и ВЕА-МСФ получали битемплатным методом из золя-прекурсора цеолита ВЕА в присутствии мицеллярных темплатов, которые используются для синтеза МСМ-41, КИТ-6 и МСФ соответственно. Гель цеолита ВЕА выдерживали при 140 °С в течение 20 ч в статических условиях, получая золь-прекурсор ВЕА. Затем полученный прекурсор цеолита добавляли к раствору, необходимому для синтеза мезопористых материалов: МСМ-41 (цетилтриметиламмоний бромид в растворе гидроксида натрия), КИТ-6 (P123 растворяли в растворе HCl при 35 °С с последующим добавлением *n*-бутанола) или МСФ (P123 растворяли в растворе HCl при 40 °С с последующим добавлением 1,3,5-триметилбензола). Затем реакционные смеси после перемешивания в течение 24 ч подвергали гидротермальной обработке в автоклавах при 100 °С (ВЕА-МСМ) или 120 °С (ВЕА-КИТ-6 и ВЕА-МСФ) в течение 24 ч в статических условиях. После охлаждения до комнатной температуры продукты фильтровали, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 100 °С. Синтезированные алюмосиликаты после детемплатирования (прокаливание на воздухе при 550 °С в течение 5 ч) переводили в H-формы посредством ионного обмена с 1 М раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и последующего прокаливания (550 °С, 5 ч).

Полученные водородные формы микромезопористых цеолитоподобных материалов использовали для получения углерод-кремнеземных композитов карбонизацией сахарозы в порах в присутствии серной кислоты в качестве катализатора. Для этого навеску исходной матрицы пропитывали водным раствором, содержащим определенные количества сахарозы и серной кислоты (из расчета 1,25 и 0,8 г сахарозы и 0,14 и 0,09 г концентрированной серной кислоты на 1 г матрицы с объемом пор 1  $\text{см}^3$  для первой и второй пропитки соответственно), сушили при температуре 100 °С в течение 6 ч, а затем в течение такого же времени выдерживали при 160 °С. Полученный композит снова смешивали с водным раствором сахарозы и серной кислоты. После повторной обработки в идентичных условиях полученный порошок темно-коричневого цвета нагревали (скорость 5 °С/мин) в инертной атмосфере (аргон) до 900 °С и выдерживали

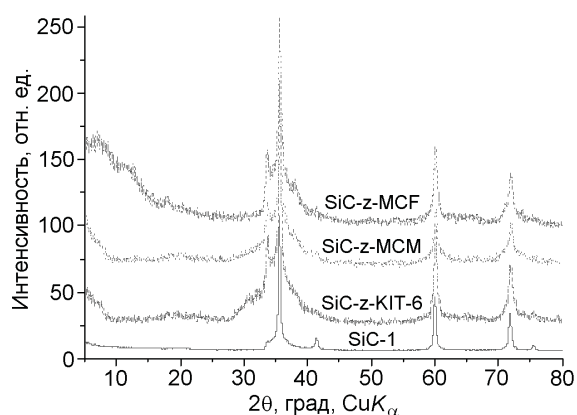


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов карбида кремния в области средних углов.

при указанной температуре 2,5 ч. Синтезированные углерод-кремнеземные композиты подвергали термической обработке при 1400 °С (скорость 2 °С/мин) в течение 9 ч в инертной атмосфере. Полученные порошки очищали прокаливанием на воздухе при 700 °С и обработкой в растворе плавиковой, а также азотной кислоты от непрореагировавших частиц углерода, оксида кремния и алюминия соответственно. Очищенные образцы карбида кремния представляли собой порошки серого цвета.

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

Адсорбцию азота измеряли объемметрическим методом (77 К, до 1 атм) на анализаторе пористых материалов «Sorptomatic 1990». Удельную поверхность  $S_{\text{ВЕТ}}$  рассчитывали по уравнению BET [13]. Размер мезопор определяли по методу ВЖН [14]. Для материалов, содержащих микро- и мезопоры, значения объема микропор уточняли сравнительным методом *t-plot* [13]. Дополнительно рассчитывали начальный адсорбционный потенциал  $|\Delta\mu_0|$  по методу определения удельной поверхности по избыточной поверхностной работе [15].

Полученные образцы карбида кремния представляют собой низкотемпературную  $\beta$ -модификацию карбида кремния ( $\beta$ -SiC) и содержат примесные количества  $\alpha$ -SiC (рефлекс при  $2\theta = 33,7^\circ$ , который соответствует межплоскостному расстоянию  $d_0 \approx 0,3$  нм). Рефлексы, соответствующие другим фазам (углерод, кремнезем, кремний), на дифрактограммах синтезированных образцов отсутствуют (рис. 1). Средний размер частиц карбида кремния, рассчитанный по уширению дифракционного максимума при  $2\theta = 35,7^\circ$  по уравнению Шеррера, составляет от 70 нм для образца SiC-1 до 13—16 нм для остальных полученных образцов SiC.

Согласно результатам ад(де)сорбции азота (рис. 2, таблица) карбид кремния, полученный объемным методом (образец SiC-1), характеризуется незначительной удельной поверхностью ( $S_{\text{ВЕТ}}$  в пределах  $36 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и общим объемом пор ( $V_\Sigma = 0,08 \text{ см}^3/\text{г}$  при  $p/p_0 = 1,0$ ), максимум на кривой распределения пор по размерам отсутствует (рис. 2, з). Проведение карботермического восстановления смеси  $\text{C}/\text{SiO}_2$  с использованием сахарозы в качестве источника углерода приводит к образованию практически непористого карбида кремния, в котором преобладает адсорбция на внешней поверхности ( $S_{\text{внеш}} 32 \text{ м}^2/\text{г}$ , общая удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}} 36 \text{ м}^2/\text{г}$ ). С учетом того что процесс карботермического восстановления смеси  $\text{C}/\text{SiO}_2$  включает образование при высокой температуре газообразного монооксида кремния, использование углеродных прекурсоров с развитой поверхностью может способствовать существенному повышению площади контакта реагентов, в том числе и за счет некоторого адсорбционного аккумулялирования паров оксидов кремния в порах углерода. Использование прекурсоров с развитой поверхностью увеличивает площадь их контакта, что, в свою очередь, приводит к образованию большего числа зародышей карбида кремния и способствует более полному протеканию реакции. Следовательно, является перспективным применение для синтеза пористого карбида кремния соответственно пористых источников как кремния, так и особенно углерода, для чего наиболее подходящими материалами представляются углерод-кремнеземные композиты, полученные с использованием микромезопористых алюмосиликатов, в которых дополнительно реализуется возможность образования наночастиц карбида кремния в порах, сформированных межфазным углерод-кремнеземным пространством.

Образцы карбида кремния, полученные с использованием микромезопористых цеолитоподобных материалов, обладают развитой поверхностью (до  $230 \text{ м}^2/\text{г}$ ), большим объемом пор (при  $p/p_0 = 1,0$  адсорбция до  $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ ), характеризующихся широким распределением пор по размерам. Следует отметить большую долю внешней поверхности синтезированных образцов (до 77 %), что, вероятно, может быть обусловлено большими размерами пор исходных алюмосиликатных экзотемплатов, неравномерным их заполнением углеродом, а также формированием частиц карбида кремния относительно большого размера.

Согласно результатам адсорбционных измерений (рис. 2, таблица) параметры пористости синтезированных образцов карбида кремния в значительной степени коррелируют с адсорбционными характеристиками исходных алюмосиликатных матриц. Во всех случаях большой объем пор и развитая поверхность

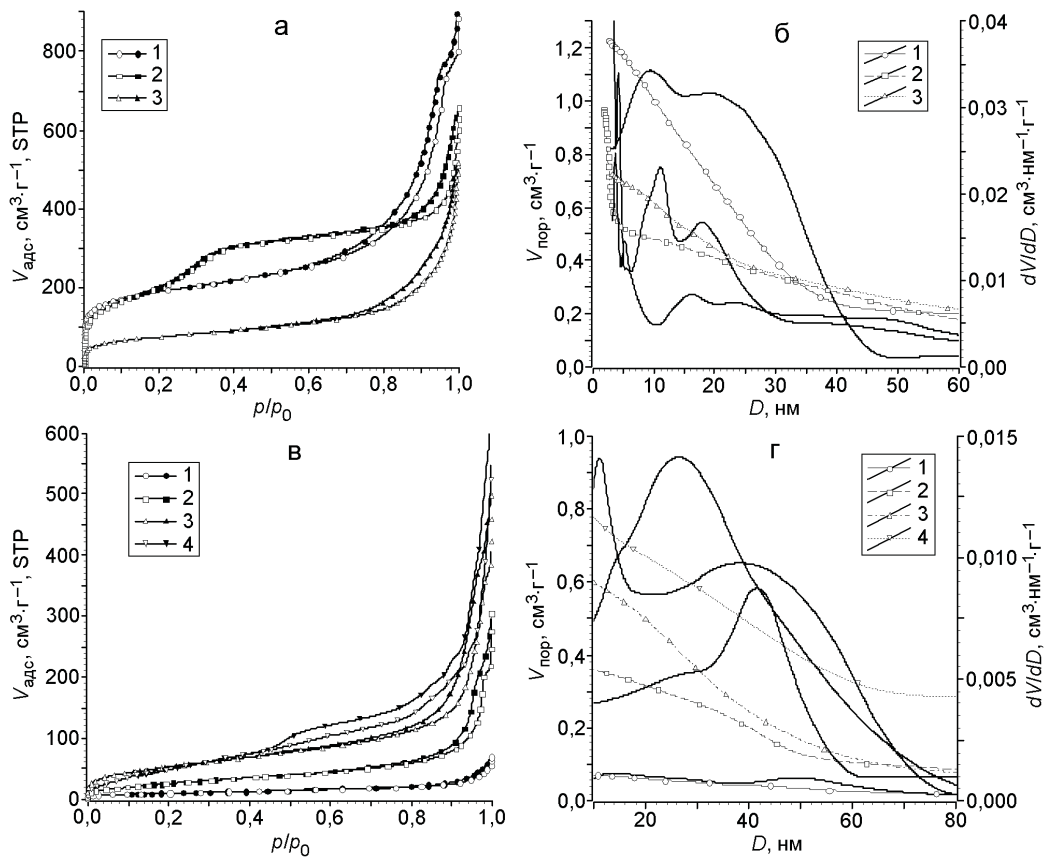


Рис. 2. Адсорбция азота (77 К) исходными алюмосиликатными матрицами (*а, б*; BEA-MCF (1), BEA-MCM (2), BEA-KIT-6 (3)) и образцами карбида кремния (*в, г*; SiC-1 (1), SiC-z-KIT-6 (2), SiC-z-MCM (3), SiC-z-MCF (4)), полученными на основе углерод-кремнеземных композитов (прекурсор сахара) последовательной карбонизацией и карбидизацией в микромезопористых цеолитоподобных материалах: *а, в* — изотермы адсорбции; *б, г* — распределение пор по размеру (метод ВН).

исходного экзотемплата, в частности  $1,23 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $695 \text{ м}^2/\text{г}$  для BEA-MCF, способствуют формированию образцов карбида кремния (SiC-MCF-z) с наиболее высокими параметрами пористой структуры ( $S_{\text{БЕТ}} = 230 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} = 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $D \approx 30\text{—}40 \text{ нм}$ ).

Повышение объема мезопор в ряду использованных микромезопористых алюмосиликатов BEA-KIT-6, BEA-MCM и BEA-MCF (от  $0,77$  до  $1,23 \text{ см}^3/\text{г}$  (рис. 2, *а*)) приводит к увеличению толщины стенок углеродной составляющей в промежуточных углерод-кремнеземных композитах и, соответственно, росту содержания в них углерода (C/SiO<sub>2</sub> составляет 2,1; 2,6 и 3,4 соответственно). Предположительное увеличение объема и удельной поверхности мезопор в соответствующих углеродных репликах указывает на увеличение «межфазного» пространства, в котором происходят процессы образования и роста частиц карбида кремния. Наличие однородных по размеру мезопор в BEA-MCM ( $\sim 10\text{—}20 \text{ нм}$  (рис. 2, *б*)) способствует формированию структуры карбида кремния (образец SiC-z-MCM) с высокой пористостью ( $S_{\text{БЕТ}} 198 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Использование в

качестве исходного экзотемплата BEA-KIT-6 с неоднородными по размеру крупными мезопорами ( $10\text{—}60 \text{ нм}$  (рис. 2, *б*)) приводит к образованию карбида кремния с существенно более низкой, чем в BEA-MCM, пористостью (образец SiC-z-KIT-6,  $S_{\text{БЕТ}} 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} 0,34 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Вероятно, более высокие характеристики пористости образца SiC-z-MCM можно объяснить особенностями структуры исходных экзотемплатов и соответствующих им углерод-кремнеземных композитов. Исходя из результатов ад(де)сорбционного анализа, образец BEA-MCM можно охарактеризовать как некий гибридный материал, который состоит из аморфной фазы, а также содержит цеолитные фрагменты. В свою очередь, исходный алюмосиликат BEA-KIT-6 состоит из цеолитных наночастиц, агрегация и конденсация которых приводит к образованию неоднородных пор большого размера ( $10\text{—}60 \text{ нм}$ ). Вероятно, неоднороднопористая структура исходного экзотемплата BEA-KIT-6 не способствует равномерному заполнению пор органическим прекурсором и в дальнейшем углеродом. Применение BEA-MCF, который пред-



**Структурно-сорбционные характеристики (по ад(де)сорбции N<sub>2</sub>, 77 К) исходных алюмосиликатов и карбида кремния, полученных из углерод-кремнеземных композитов (прекурсор сахара) с использованием микромезопористых цеолитоподобных материалов**

Образец	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{\text{мезо}}$ , нм	$S_{\text{мезо}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{внеш}}$ , 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
ВЕА-МCF	0,15	1,08	~10*; 20 ± 15	325	—	695	1,23	43,5
ВЕА-МСМ	—	0,41	2,5 ± 0,5**; 11 ± 3; 18 ± 5	620	125	745	0,93	11,5
ВЕА-КИТ-6	0,04	0,73	~15*; ~50*	180	—	270	0,77	13,3
SiC-1	—	—	—	—	32	36	0,08	6,0
SiC-z-КИТ-6	—	0,34	42 ± 10	15	77	100	0,34	5,2
SiC-z-МСМ	—	0,60	39 ± 25	51	134	198	0,60	6,3
SiC-z-MCF	—	0,81	26 ± 18	62	167	229	0,81	6,4

\* Значение максимумов распределения объема мезопор по размерам, для которых не представляется возможным провести корректную оценку их однородности (±) по размерам; \*\* кривая распределения на рис. 2, б не показана.

ставляет собой гибридную мезоячеистую пену [16], позволяет получить карбид кремния с наивысшими параметрами пористой структуры среди исследованных образцов ( $S_{\text{ВЕТ}} = 230$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\Sigma} = 0,8$  см<sup>3</sup>/г, образец SiC-z-MCF), что, вероятно, вызвано «гибридностью» и, следовательно, однородностью фазовой и мезопористой структуры исходного экзотемплата для последующего формирования углерод-кремнеземного композита и в дальнейшем карбида кремния с максимальными характеристиками пористости. Наличие наиболее однородных мезопор в исходном алюмосиликате ВЕА-МCF, по сравнению с другими экзотемплатами, способствует образованию углерод-кремнеземных композитов, содержащих углеродный компонент с близкими значениями толщины слоя во всем объеме вследствие более равномерного заполнения матрицы сахарозой. Кроме этого, формированию пористого карбида кремния, очевидно, способствует достаточное содержание углерода в порах алюмосиликатов, в частности более пористые образцы SiC-z-МСМ и SiC-z-MCF получены из углерод-кремнеземных композитов, для которых отношение C/SiO<sub>2</sub> составляет соответственно 2,6 и 3,4, т. е. приближается к стехиометрическому (C/SiO<sub>2</sub> = 3).

Рассчитанные значения адсорбционного потенциала  $|\Delta\mu_0|$  для продуктов объемного и матричного синтеза карбида кремния, а также микромезопористых алюмосиликатов свидетельствуют о существенной зависимости энергии адсорбции азота в стандартных условиях от природы их поверхности, а именно заметном снижении  $|\Delta\mu_0|$  от ~11—13 до 5,2—6,4 кДж/моль соответственно для образцов исходных экзотемплатов и SiC. Более высокое значение потенциала адсорбции азота на поверхности пор матрицы ВЕА-МCF (~40 кДж/моль) обусловлено

существенным вкладом объемного заполнения в микропорах ( $V_{\text{микро}} = 0,15$  см<sup>3</sup>/г (таблица)).

Использование микромезопористых цеолитоподобных материалов в качестве источника кремнезема позволяет получать карбид кремния, характеризующийся более развитой пористостью, чем в случае применения соответствующих мезопористых кремнеземных матриц. В частности, карбид кремния, синтезированный из углерод-кремнеземных композитов на основе кремнеземной матрицы МCF, обладает более низкими сорбционными характеристиками ( $S_{\text{ВЕТ}} 105$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}} 0,42$  см<sup>3</sup>/г) [17], чем в случае применения гибридной матрицы на основе МCF ( $S_{\text{ВЕТ}} 230$  м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}} 0,8$  см<sup>3</sup>/г). Следовательно, создание гибридных микромезопористых материалов позволяет приблизить параметры пористой структуры исходных матриц, в частности широкопористых, к таковым, которые позволяют обеспечить достаточное заполнение их пор органическим веществом и в дальнейшем углеродом и, как следствие, получить карбид кремния с развитой пористостью.

Таким образом, предложен новый метод получения пористого карбида кремния, основанный на использовании микромезопористых цеолитоподобных материалов в качестве экзотемплатов. Показано, что образующийся карбид кремния состоит из кристаллитов β-модификации (размер ~13—16 нм) и характеризуется  $S_{\text{ВЕТ}}$  до 230 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\text{пор}}$  до 0,8 см<sup>3</sup>/г, что существенно превышает сорбционные характеристики аналогов, полученных с использованием широкопористых кремнеземных мезоячеистых пен как темплатов. Параметры пористой структуры карбида кремния, образующегося вследствие высокотемпературной обработки углерод-кремнеземных композитов, в значительной мере определяются отношением C/SiO<sub>2</sub>

в исходном композите, а также однородностью пористой структуры кремнийсодержащей матрицы. Применение гибридной цеолитоподобной мезоячейстой пены как исходного экзотемплата, характеризующейся большим объемом относительно однородных мезопор, позволяет достичь близкого к стехиометрическому отношения C/SiO<sub>2</sub> и после высокотемпературной обработки получить карбид кремния с наиболее развитой поверхностью.

#### Литература

1. Duong-Viet C., Ba H., El-Berrichi Z. et al. // New J. Chem. — 2016. — **40**, N 5. — P. 4285—4299.
2. Borchardt L., Hoffmann C., Oschatz M. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2012. — **41**, N 15. — P. 5053—5067.
3. Hoffmann C., Reinhardt B., Enke D. et al. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2014. — **184**. — P. 1—6.
4. Ledoux M. J., Crouzet C., Pham-Huu C. et al. // J. Catal. — 2001. — **203**, N 2. — P. 495—508.
5. Hoffmann C., Plate P., Steinbrück A. et al. // Catal. Sci. and Technol. — 2015. — **5**, N 8. — P. 4174—4183.
6. Kevorkijan V. M., Komac M., Kolar D. // J. Mater. Sci. — 1992. — **27**, N 10. — P. 2705—2712.
7. Parmentier J., Patarin J., Dentzer J. et al. // Ceram. Int. — 2002. — **28**, N 1. — P. 1—7.
8. Jin G. Q., Guo X. Y. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2003. — **60**, N 1. — P. 207—212.
9. Pan Z., Lai H. L., Au F. C. et al. // Adv. Mater. — 2000. — **12**, N 16. — P. 1186—1190.
10. Yao J., Wang H., Zhang X. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2007. — **111**, N 2. — P. 636—641.
11. Zhuxian Y., Xia Y., Mokaya R. // Chem. Mater. — 2004. — **16**, N 20. — P. 3877—3884.
12. Zheng Y., Zheng Y., Lin L. X. et al. // Scripta Mater. — 2006. — **55**, N 10. — P. 883—886.
13. Gregg S. G., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. — New York: Acad. press, 1982.
14. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — **73**, N 1. — P. 373—380.
15. Adolphs J. // Appl. Surface Sci. — 2007. — **253**. — P. 5645—5649.
16. Torozova A., Mäki-Arvela P., Shcherban N. D. et al. // Catalysis, Structure and Reactivity. — 2015. — **1**. — P. 146—154.
17. Щербань Н. Д., Филоненко С. Н., Сергиенко С. А. и др. // Теорет. и експерим. химия — 2015. — **51**, № 5. — С. 309—316. — [Theor. Exp. Chem. — 2015. — **51**, N 5. — P. 320—326 (Engl. Transl.)].

Поступила в редакцию 5 декабря 2016 г.

В окончательном варианте 8 декабря 2016 г.

## Підвищення пористості карбиду кремнію шляхом його формування в мікрomezопористих цеолітоподібних матрицях

Н. Д. Щербань, С. М. Філоненко, П. С. Яремов

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

*Встановлено, що високотемпературна обробка вуглець-кремнеземних композитів на основі мікрomezопористих цеолітоподібних матеріалів дозволяє одержати карбід кремнію β-модифікації, сорбційні характеристики якого істотно вищі, ніж у аналогів, одержаних з використанням широкопористих кремнеземних екзотемплатів (мезокомірчастих пін). Формуванню карбиду кремнію з розвиненою пористістю сприяє наявність в екзотемплаті великого об'єму порівняно однорідних мезопор, що дозволяє досягти близьке до стехіометричного відношення C/SiO<sub>2</sub>.*

**Ключові слова:** карбід кремнію, карботермічне відновлення, темплатний синтез, мікрomezопористі цеолітоподібні матеріали, пористість.

## Porosity Enhancement of Silicon Carbide through Its Formation in Micro–Mesoporous Zeolite-Like Matrices

N. D. Shcherban, S. M. Filonenko, P. S. Yaremov

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

*It was found that the high temperature treatment of the carbon–silica composites based on micro-mesoporous zeolite-like materials allows obtaining silicon carbide of β-modification sorption characteristics of which are significantly higher than in analogues prepared using largeporous silica exotemplates (mesocellular foams). The presence of large volume of relatively uniform mesopores that allows achieving C/SiO<sub>2</sub> ratio close to the stoichiometric one contributes to formation of silicon carbide with a developed porosity.*

**Key words:** silicon carbide, carbothermal reduction, template synthesis, micro–mesoporous zeolite-like materials, porosity.