

## سنتز و مطالعه تاثیر دمای کلسینه شدن بر مورفولوژی سطح نانوذرات کلسیم سولفات پس از تزریق یون منگنز

قدسیه قلی پور<sup>۱</sup>، مهرانگیز مرادی<sup>۲</sup>، مهدی خدابخشی<sup>۳</sup>، رضا قلی پور<sup>۴</sup>، سید نورالدین میرنیا<sup>۵</sup>

<sup>۱</sup>دانشجو کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران (نویسنده مسئول)

<sup>۲</sup>کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران.

<sup>۳</sup>کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران.

<sup>۴</sup>دکتر فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران.

<sup>۵</sup>استادیار و مدیر گروه فیزیک دانشگاه مازندران.

### چکیده

کلسیم سولفات نیم آبه به عنوان گچ پاریس شناخته شده است که یک ماده بسیار سازگار می باشد و یکی از ساده ترین مواد برای پیوند استخوان با طولانی ترین سابقه بالینی با بیش از ۱۰۰ سال قدمت است. در یمن در سال ۱۸۹۲ گزارشی ارائه داده که در آن حفره استخوان با گچ پاریس پر شده بود که بعدها از آن به عنوان استخوان جامد استفاده شده بود. این یافته های بافت شناسی موجب تشویق دانشمندان در این زمینه شد. در این پژوهش تلاش بر این شد که خواص ساختاری این ترکیب پس از سنتز به روش سل-ژل، تاثیر دمای کلسینه شدن در دودمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد بررسی شده و جهت فعالیت های کاربردی دیگر استفاده شد. جهت مطالعه خواص ساختاری این ترکیب از روش های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز صفحه ای، طیف سنجی پراش پرتو X (XRD) و ویژگی های تخلخل نمونه با اندازه گیری های BET استفاده شد.

**واژه های کلیدی:** کلسیم سولفات، دمای کلسینه شدن، تزریق، سل-ژل

<sup>۱</sup>Scanning Electron Microscopy

<sup>۲</sup>Map

<sup>۳</sup>X-Ray Diffraction

<sup>۴</sup>BET theory

## مقدمه

نانو ساختارهای کلسیم سولفات یکی از مهمترین مواد بلوری است که می تواند ساختارهای بلوری پایدار جدیدی را با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود تشکیل دهد و دارای کاربردهای مهمی در اندازه گیری تابش یونیزه شده و اندازه گیری تشعشعات ناشی از حرارت<sup>۵</sup> (TLD) هستند<sup>۱</sup>. از دیگر کاربرد های آن می توان در حوزه پزشکی برای پیوند استخوان، به عنوان آنتی بیوتیک و در تصفیه فاضلاب اشاره کرد. چند روش معمول برای تهیه نانو ساختارهای کلسیم سولفات وجود دارد که شامل روش هم رسوبی شیمیایی<sup>۶</sup>، روش هیدروترمال<sup>۷</sup> و روش سل-ژل می باشند<sup>۲</sup>.

در این بخش مگنیز به شبکه کلسیم سولفات که در آن یون های کلسیم به صورت  $Ca^{2+}$  هستند، تزریق می شود. با این حال حالت های دیگری از یون کلسیم که بتواند تعادل الکتریکی نیز برقرار کند در شبکه وجود دارند. در سال های اخیر پژوهشگران، اثر اتم های زیادی را روی نانو ساختارهای کلسیم سولفات بررسی کردند<sup>۳</sup>. در اینجا می خواهیم اثر مگنیز را روی کلسیم سولفات بررسی کنیم. با توجه به اینکه یون های مگنیز دارای خواص مختلفی از قبیل پایداری حالت برانگیختگی<sup>۴</sup>، پایداری حرارتی- شیمیایی<sup>۵</sup> هستند به طور گسترده از آن ها در تزریق به نانو ساختارها استفاده می شود<sup>۴</sup>. مگنیز در مقابل گرما از خود خاصیت فلوئورسانس نشان می دهد که برای اندازه گیری تابش مفید است. این خاصیت قبل از سال ۱۹۰۰ میلادی کشف شد. به عنوان مثال واتنیل<sup>۸</sup> از این خاصیت برای اندازه گیری اشعه ماورای بنفش استفاده کرده است و برگر<sup>۱۱</sup> لمن<sup>۱۲</sup>

<sup>۵</sup> Thermoluminescence dosimeter

<sup>۶</sup> Chemical co-precipitation

<sup>۷</sup> Hydrothermal metod

<sup>۸</sup> Long lifetime of excited-state

<sup>۹</sup> Thermo-chemical stability

<sup>۱۰</sup> Watanable

<sup>۱۱</sup> Burger

<sup>۱۲</sup> Lehmann

مایژا در سال ۱۹۵۴ از آن در پرتو درمانی استفاده کردند. در این آزمایش، غلظت های مولی مختلفی از یون منگنز به نانو ساختارهای کلسیم سولفات توسط فرآیند سل - ژل تزریق شده است و در ادامه خواص ساختاری آن ها پس از کلسینه شدن در دو دمای مختلف ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه-سانتی گراد مطالعه شده است.

### سنتز نانوساختارهای کلسیم سولفات و تزریق یون های منگنز

در این پژوهش نانوذرات کلسیم سولفات تزریق شده با منگنز با روش سل - ژل تهیه شدند. از کلسیم کلراید دو آبه، آمونیوم سولفات و کلراید منگنز به عنوان مواد اولیه استفاده شد. کلسیم کلراید دو آبه با آب مقطر و اتانول حل شده و تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس آمونیوم سولفات را به آرامی به محلول کلسیم کلراید اضافه شد. برای به دست آوردن یک رسوب همگن، محلول به طور مداوم هم زده شد. سپس مقادیر مختلفی از کلراید منگنز را در آب مقطر بطور کامل حل کرده و به محلول به دست آمده در مرحله قبل به آرامی اضافه کردیم و در نهایت تحت همزن مغناطیسی قرار دادیم. در اینجا اتانول به عنوان حلال و آمونیاک به عنوان کاتالیزگر استفاده شدند. در نهایت نمونه را در آون خشک کرده و سپس پودر به دست آمده را در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد در کوره کلسینه کرده و تاثیر دما بر خواص کلسیم سولفات پس از تزریق بررسی شد. ترتیب نامگذاری نمونه های در جدول ۱ لیست شده است.

جدول (۱) ترتیب نام گذاری نمونه ها.

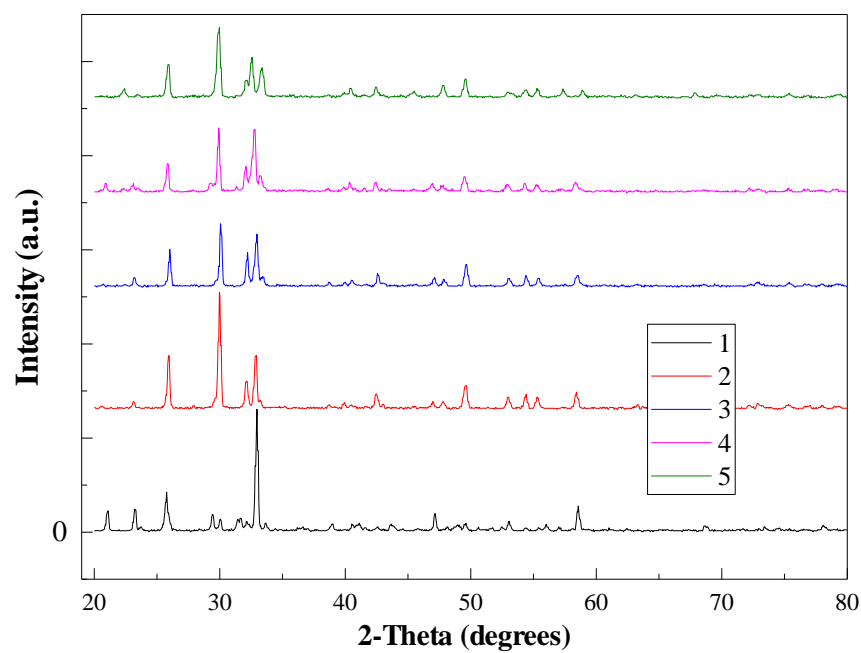
کد نمونه	ماده	دمای کلسینه شدن
۱	کلسیم سولفات خالص	بدون پخت (دمای اتاق)
۲	کلسیم سولفات تزریق شده با ۱/۲۵ گرم منگنز	بدون پخت (دمای اتاق)
۳	کلسیم سولفات تزریق شده با ۲/۵ گرم منگنز	بدون پخت (دمای اتاق)
۴	کلسیم سولفات تزریق شده با ۳/۷۵ گرم منگنز	بدون پخت (دمای اتاق)
۵	کلسیم سولفات تزریق شده با ۶/۲۵ گرم منگنز	بدون پخت (دمای اتاق)
۶	کلسیم سولفات خالص	۳۰۰ درجه سانتی گراد
۷	کلسیم سولفات تزریق شده با ۱/۲۵ گرم	۳۰۰ درجه سانتی گراد

منگنز		
۸	کلسیم سولفات تزریق شده با ۲/۵ گرم منگنز	۳۰۰ درجه سانتی گراد
۹	کلسیم سولفات تزریق شده با ۳/۷۵ گرم منگنز	۳۰۰ درجه سانتی گراد
۱۰	کلسیم سولفات تزریق شده با ۶/۲۵ گرم منگنز	۳۰۰ درجه سانتی گراد
۱۱	کلسیم سولفات خالص	۶۰۰ درجه سانتی گراد
۱۲	کلسیم سولفات تزریق شده با ۱/۲۵ گرم منگنز	۶۰۰ درجه سانتی گراد
۱۳	کلسیم سولفات تزریق شده با ۲/۵ گرم منگنز	۶۰۰ درجه سانتی گراد
۱۴	کلسیم سولفات تزریق شده با ۳/۷۵ گرم منگنز	۶۰۰ درجه سانتی گراد
۱۵	کلسیم سولفات تزریق شده با ۶/۲۵ گرم منگنز	۶۰۰ درجه سانتی گراد

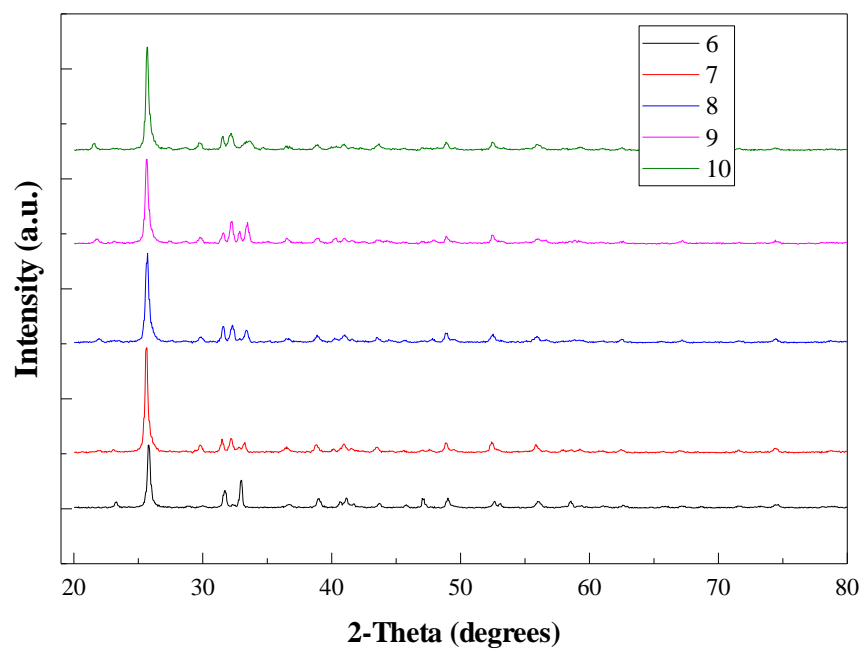
مطالعه‌ی خواص ساختاری نانوبلورک‌های کلسیم سولفات پس از تزریق یون منگنز و کلسینه شدن در دو دمای

۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به کمک روش XRD

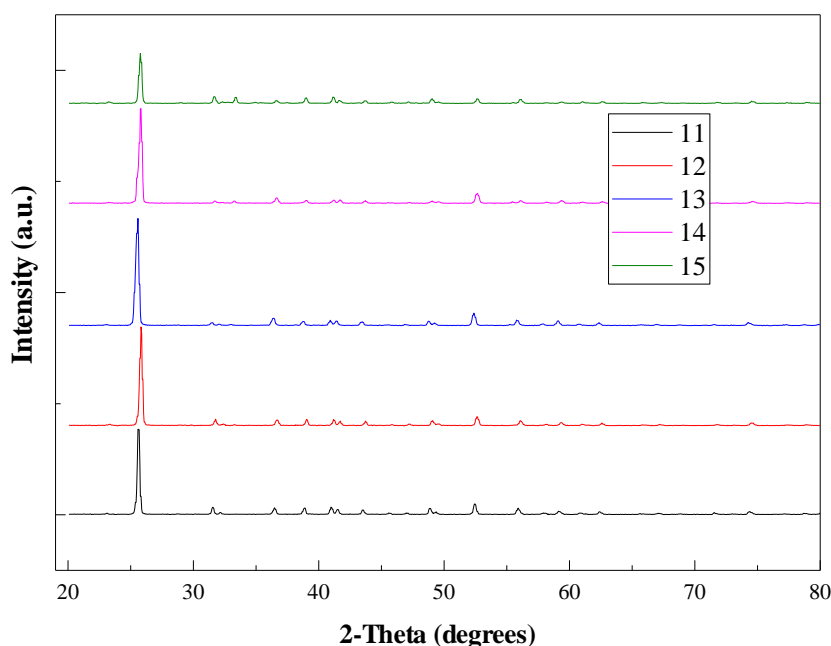
شکل‌های ۱، ۲ و ۳ طیف‌های XRD نمونه‌های کلسیم سولفات خالص و نمونه‌های تزریق شده با منگنز قبل و بعد از کلسینه شدن به ترتیب در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. طیف‌های XRD شامل ۹ صفحه پراش (۱۱۱)، (۰۲۰)، (۱۲۰)، (۲۲۰)، (۰۲۲)، (۱۲۲)، (۲۲۰)، (۲۳۲) و (۲۱۴) می‌باشد. تمامی قله‌های پراش می‌توانند به آسانی به وسیله داده‌های بلورشناسی (COD) شناسایی شوند. همچنان که شکل ۱۵ نشان می‌دهد اندازه ذرات به پهنای قله بستگی دارد و با افزایش پهنای قله اندازه ذرات کاهش و با کاهش پهنای قله افزایش می‌یابد.



شکل ۱- نتایج مربوط به طیف های XRD قبل از کلسینه شدن (نمونه های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵)



شکل ۲- نتایج مربوط به طیف های XRD بعد از کلسینه شدن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه های ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰).



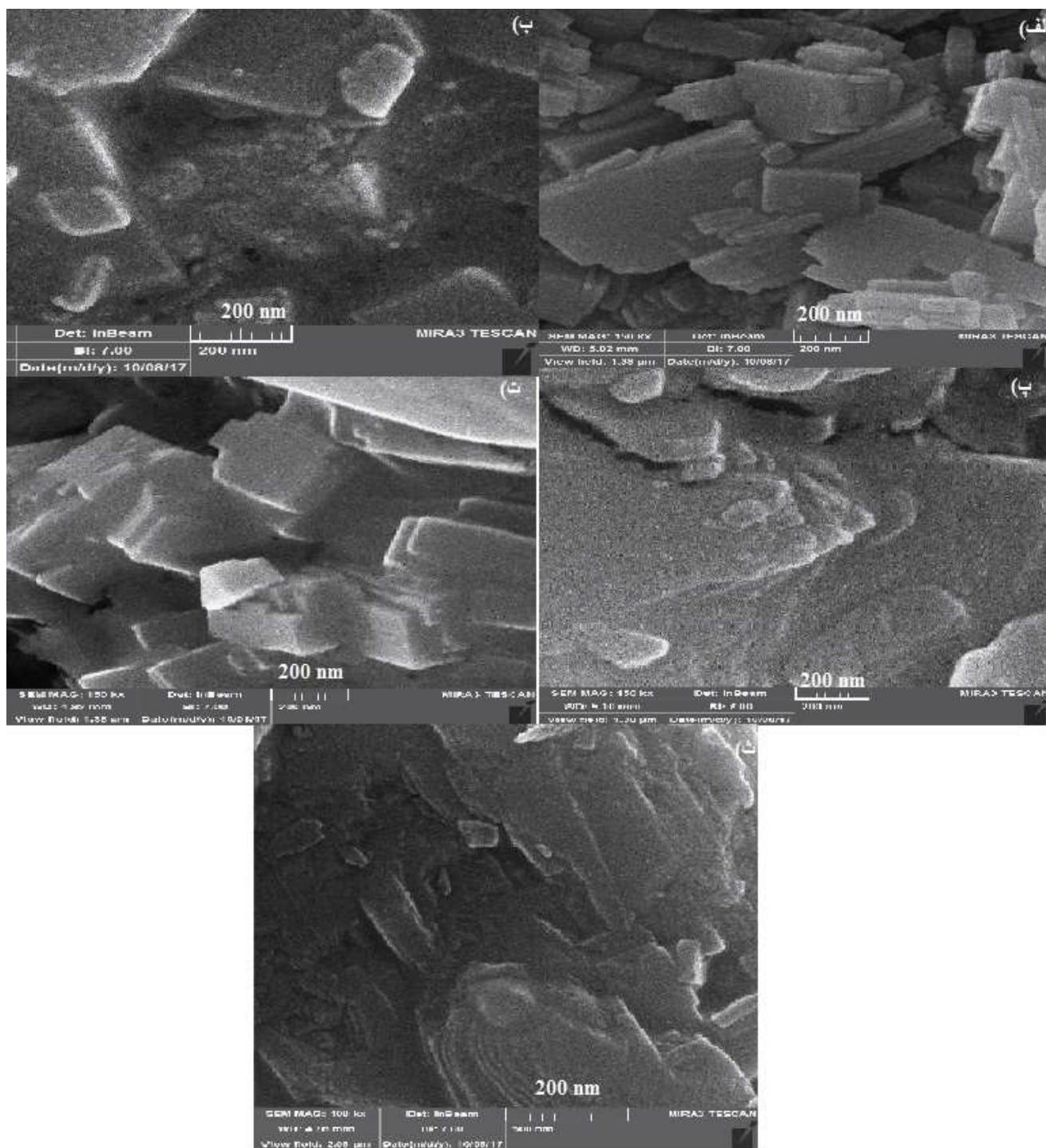
شکل ۳- نتایج مربوط به طیف های XRD بعد از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه های ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵).

با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می شود که اندازه نانوذرات به صورت متغیر در حال کاهش یافتن است. همچنین با توجه به قله های موجود در نمودارهای XRD تغییر در ساختار بلوری این نانوذرات محسوس است. به این صورت که گویی از ساختار بلوری به ساختاری آمورف تغییر کرده اند.

**بررسی تصاویر SEM نانوبلورک های کلسیم سولفات پس از تزریق یون منگنز و کلسینه شدن در دو دمای ۳۰۰ و**

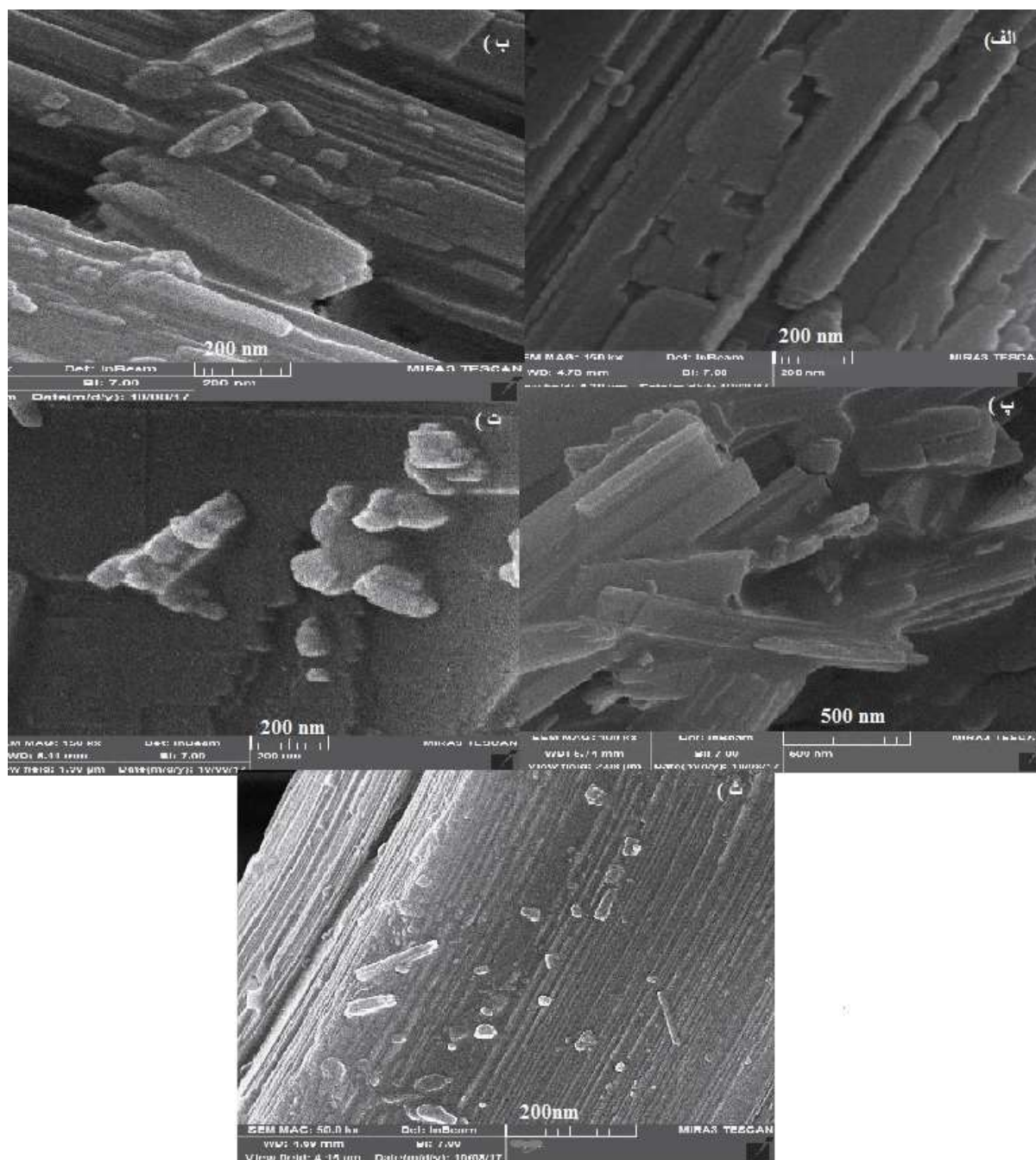
**۶۰۰ درجه سانتی گراد**

جهت بررسی ریخت شناسی از روش FE-SEM استفاده شده که در شکل های ۴، ۵ و ۶ نشان داده می شود. در تصاویر FE-SEM وجود خطوط مستقیم و گوشه های راست دلالت بر بلوری بودن نمونه دارد. مقایسه تصاویر قبل و بعد کلسینه شدن نشان می دهد که با کلسینه شدن نمونه بلوری تر شده و نظم بیشتری به چشم می خورد. همین طور به نظر می رسد که با کلسینه شدن نمونه، تا حدی لایه لایه ای شده است. قطعات و بلوک های کوچکی که در تصاویر قبل کلسیناسیون دیده می شود به قطعات یکپارچه و ساختار لایه لایه تبدیل شده اند. از مقایسه نمونه ها که در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی-گراد کلسینه شدند نیز، می توان دریافت که ساختار بلوری تغییر یافته و نمونه ها کوچکتر شده اند. همچنین تصاویر نشان می دهد که شکل نمونه ها به صورت کروی درآمده است.



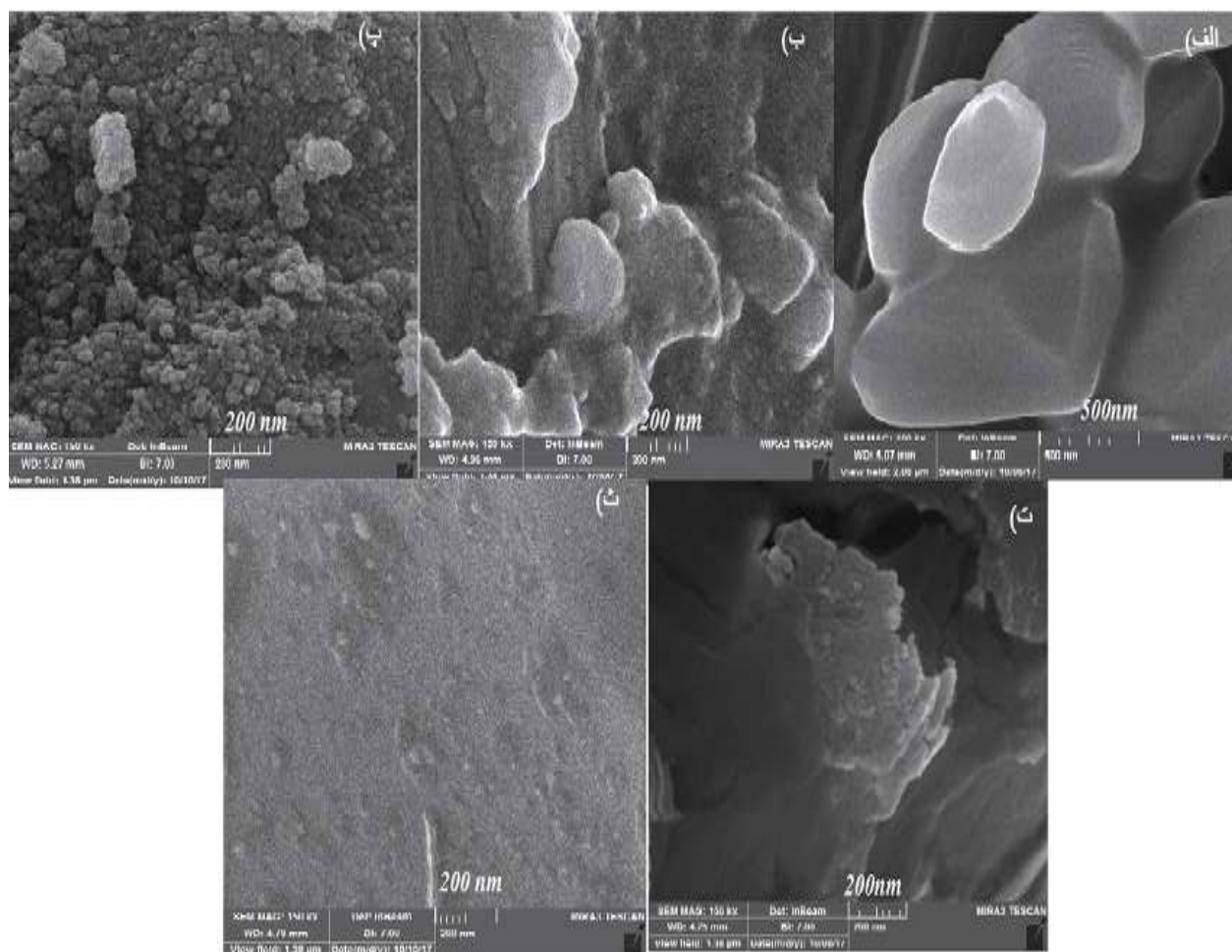
شکل ۴) تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه های قبل از کلسینه شدن (نمونه های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵)





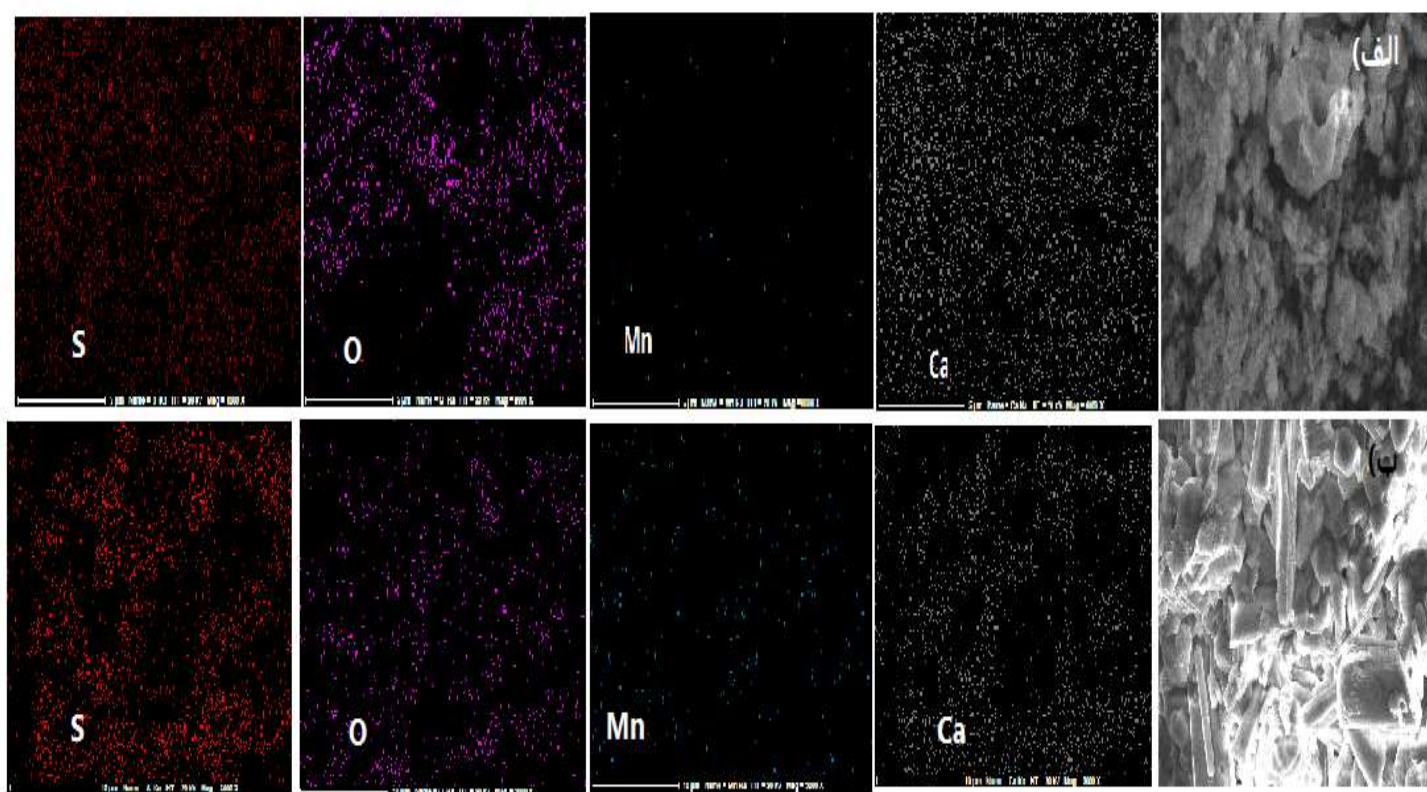
شکل ۵) تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های بعد از کلسینه شدن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه‌های ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰).





شکل ۶ تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه های بعد از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه های ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵).  
بررسی تصاویر X-map مربوط به نانوبلورک های کلسیم سولفات پس از تزریق یون منگنز و کلسینه شدن در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی گراد

برای بررسی دقیق تر مورفولوژی سطح، به ویژه برای بررسی نحوه ی توزیع ذرات از تصاویر X-map استفاده می شود. همان طور که در شکل ۷ دیده می شود تمایل به بلورینگی در ذرات با افزایش میزان یون منگنز، افزایش یافته و اندازه ی آن ها نیز بزرگ تر می شود.



شکل ۷) تصاویر X-map مربوط به نمونه های ۲ و ۵.

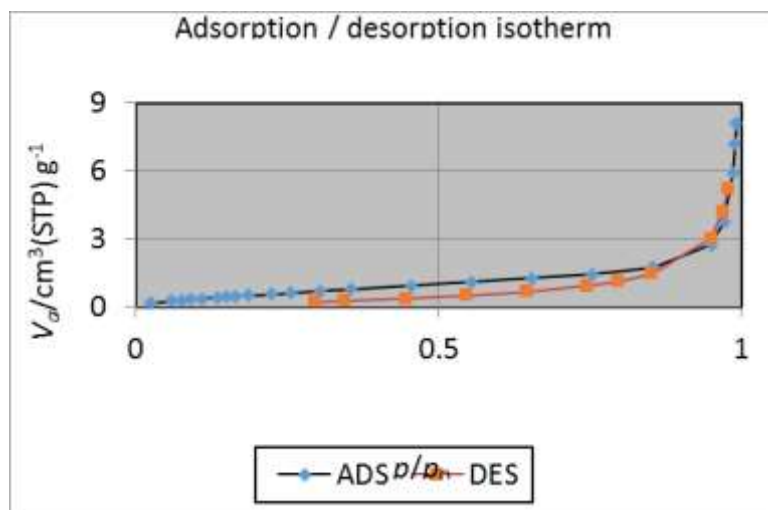
### منحنی جذب و واجذب همدم طبق نظریه BET

اندازه گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک ها، پلیمرها، رنگ ها، پوشش ها و نانو لوله ها می باشد. از این رو روش های مختلفی جهت اندازه گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می توان به روش های میکروسکوپی و روش های مبتنی بر جذب اشاره نمود. اگر یک ماده جامد غیر قابل نفوذ بوده و شکل کاملاً پایداری داشته باشد مساحت سطح کل آن به صورت تقریبی قابل اندازه گیری است. اما در مورد نمونه هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری هایی وجود دارد. یکی از مهم ترین روش ها جهت اندازه گیری دقیق مساحت کل نمونه های متخلخل روش می باشد که بر اساس جذب برخی گونه های مولکولی خاص در حالت گاز روی BET سطح آن ها استوار است. در حالت کلی سطح ویژه برابر مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن است. معادله BET به صورت زیر بدست می آید:

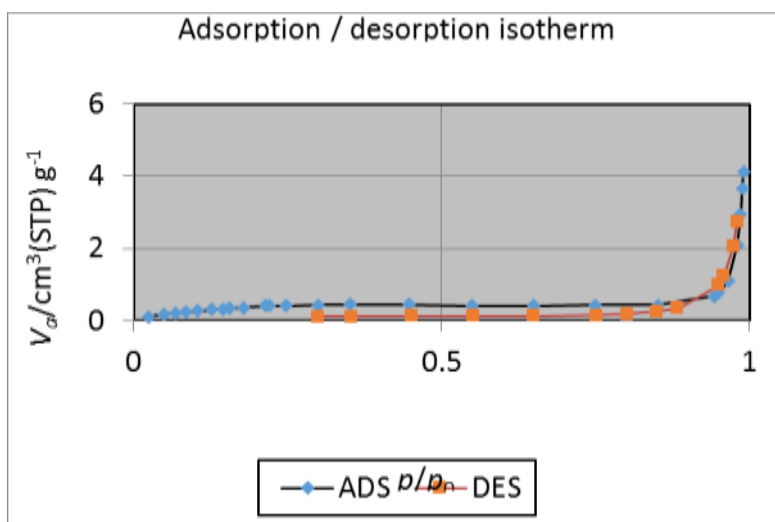
$$\frac{1}{V_a \left[ \left( \frac{p_0}{p} \right) - 1 \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \left( \frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m C}$$

که در آن P برابر فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای ۷۷/۴ کلوین بر حسب پاسکال، P<sub>0</sub> فشار جزئی گاز بر حسب پاسکال، V<sub>a</sub> حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد بر حسب میلی لیتر، V<sub>m</sub> حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی لیتر و C مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد.

با توجه به توضیحات فوق نمودار BET برای نمونه های ۸ و ۱۳ به صورت زیر در شکل های ۸ و ۹ رسم شده است:



شکل ۸) نمودار جذب واجذب همدمای نمونه ی ۸.



شکل ۹) نمودار جذب واجذب همدمای نمونه ی ۱۳.

نتایج مربوط به مساحت سطح موثر نمونه های ۸ و ۱۳ در جدول ۲ لیست شده است. طبق این نتایج می توان دریافت که

مساحت سطح موثر نمونه با افزایش دمای کلسینه شدن در غلظت یکسان یون منگنز کاهش یافته است.

جدول ۲) مقادیر مساحت سطح ویژه مربوط به نمونه های ۸ و ۱۳ با استفاده از روش BET.

کد نمونه	عدد سطحی ویژه ( $a_s \text{ (m}^2\text{g}^{-1})$ )
۸	۲/۵۸
۱۳	۱/۷۲

## نتیجه گیری

پس از سنتز نانوذرات به روش سل-ژل و تزریق یون منگنز در ترکیب کلسیم سولفات خواص ساختاری آن مطالعه شد. پس از بررسی خواص آن و تاثیر دمای کلسینه شدن دریافتیم که در برخی نمونه ها ما شاهد کاهش اندازه نانوبلورک ها بوده و در برخی نیز شاهد تغییر در خواص ساختاری که شامل آمورف شدن یا بلوری شدن می باشد، را بودیم. همچنین از مطالعه مساحت سطح موثر در دو نمونه موجود نیز دریافتیم که افزایش دمای کلسینه شدن سبب کاهش مساحت سطح موثر شده که نشان دهنده کاهش واکنش پذیری و کاهش اندازه ذرات خواهد شد.

## منابع

1. Kadari A, Mahi K, Mostefa R, Badaoui M, Mameche A, Kadri D. Optical and structural properties of Mn doped CaSO<sub>4</sub> powders synthesized by sol-gel process. *J Alloys Compd.* 2016;688:32-36. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.040>.
2. Wang X, Zeng M, Qin F, Adhikari B, He Z, Chen J. Enhanced CaSO<sub>4</sub>-induced gelation properties of soy protein isolate emulsion by pre-aggregation. *Food Chem.* 2018;242:459-465. doi:<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.09.044>.
3. Jia X, Wang Q, Cen K, Chen L. An experimental study of CaSO<sub>4</sub> decomposition during coal pyrolysis. *Fuel.* 2016;163:157-165. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.054>.
4. Parrino F, García-López E, García G, et al. Cu-substituted lanthanum ferrite perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime under simulated solar light irradiation. *J Alloys Compd.* 2016;682:686-694.