مجله پژوهش های معاصر در علوم و تحقیقات
سال دوم، شماره ۱۶، آبان ۱۳۹۹
ISSN: ۲۶۷۶-۵۷۶٤
www.jocrisar.ir

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

قدسیه قلی پور [۱]، مهرانگیز مرادی [۲]، مهدی خدابخشی [۳]، رضا قلی‌پور [۴]، سید نورالدین میرنیا [۵]

[۱]دانشجو کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران (نویسنده مسئول)
[۲]کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران.
[۳] کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران.
[۴] دکترا فیزیک حالت جامد دانشگاه مازندران.
[۵]استادیار و مدیرگروه فیزیک دانشگاه مازندران.

چکیده

کلسیم سولفات نیم آبه به عنوان گچ پاریس شناخته شده است که یک ماده بسیار سازگار می‌باشد و یکی از ساده‌ترین مواد برای پیوند استخوان با طولانی‌ترین سابقه بالینی با بیش از ۱۰۰ سال قدمت است. دریسمن در سال ۱۸۹۲ گزارشی ارائه داده که در آن حفره استخوان با گچ پاریس پر شده بود که بعدها ازآن به عنوان استخوان جامد استفاده شده بود. این یافته‌های 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 درجه‌سانتی‌گراد بررسی شده و جهت فعالیت-های کاربردی دیگر استفاده شد. جهت مطالعه خواص ساختاری این ترکیب از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)[۱] ، آنالیز صفحه‌ای[۲] طیف‌سنجی پراش پرتو X (XRD)[۳] و ویژگی‌های تخلخل نمونه با اندازه‌گیری‌های BET[۴] استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: کلسیم سولفات، دمای کلسینه شدن، تزریق، سل-ژل

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

[۱]Scanning Electron Microscopy

[۲]Map

[۳]***X***-Ray ***Diffraction***

[۴]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 اندازه‌گیری تابش یونیزه شده و اندازه‌گیری تشعشعات ناشی از حرارت[۵](TLD) هستند[۱.۱] 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[۶] روش هیدروترمال[۷] و روش سل- ژل می باشند[۲].

در این بخش منگنز 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[۳]. در اینجا می خواهیم اثر منگنز را روی کلسیم سولفات بررسی کنیم. با توجه به اینکه یون های منگنز دارای خواص مختلفی از قبیل پایداری حالت برانگیختگی[۸] پایداری حرارتی- شیمیایی[۹] هستند به طور گسترده از آن ها در تزریق به نانوساختارها استفاده می شود[۴]. منگنز 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 واتنیبل[۱۰] از این خاصیت برای اندازه گیری اشعه ماورای بنفش استفاده کرده است و برگر[۱۱] لمن[۱۲] و

---

[۵] Thermoluminescence dosimeter

[۶] Chemical co-precipitation

[۷] Hydrotermal metod

[۸] Long lifetime ofexcited-state

[۹] Thermo-chemical stability

[۱۰] Watanable

[۱۱] Burger

[۱۲] Lehmann

مایر[1] در سال ۱۹۵۴ از آن در پرتو درمانی استفاده کردند. در این آزمایش، غلظت‌های 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-سانتی‌گراد مطالعه شده است.

سنتز نانوساختارهای کلسیم سولفات و تزریق یون‌های 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 سانتی‌گراد در کوره کلسینه کرده و تاثیر دما بر خواص کلسیم سولفات پس از تزریق بررسی شد. ترتیب نامگذاری نمونه‌های در جدول ۱ لیست شده است.

جدول ۱) ترتیب نام‌گذاری نمونه‌ها.

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 سانتی‌گراد
۷	کلسیم سولفات تزریق شده با ۱/۲۵ گرم	۳۰۰ درجه سانتی‌گراد

[1] Mayer

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

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 طیف های XRD نمونه های کلسیم سولفات خالص و نمونه های تزریق شده با منگنز قبل و بعد از کلسینه شدن به ترتیب در دماهای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می دهد. 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 داده های بلورشناسی (COD)[۱] شناسایی شوند. همچنان که شکل ۱۵ نشان می دهد اندازه ذرات به پهنای قله بستگی دارد و با افزایش پهنای قله اندازه ذرات کاهش و با کاهش پهنای قله افزایش می‌یابد.

[۱] Crytallography Open Database

شکل -۱) نتایج مربوط به طیف‌های XRD قبل از کلسینه شدن (نمونه‌های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵)

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی

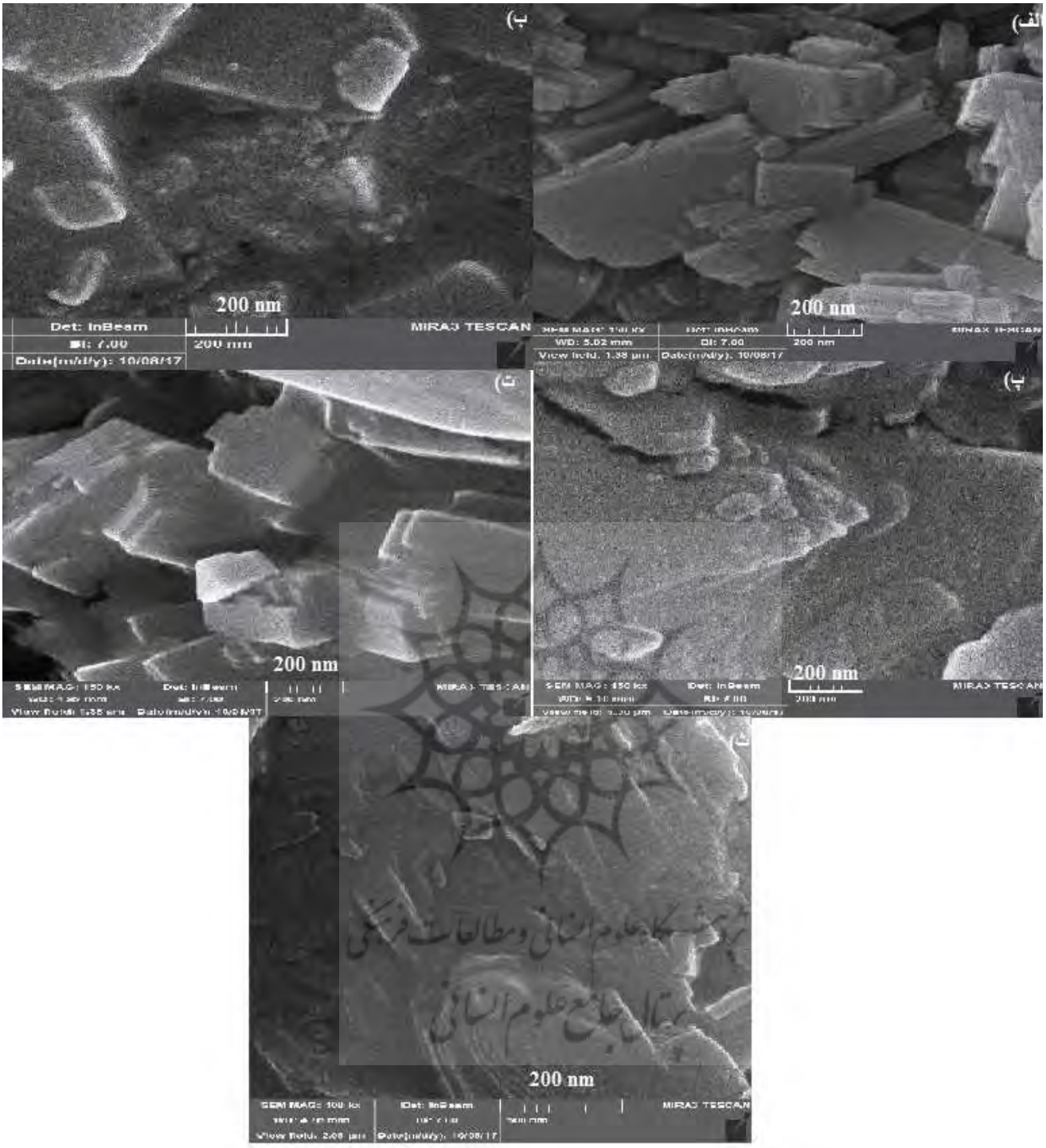
شکل -۲) نتایج مربوط به طیف‌های XRD بعد از کلسینه شدن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه‌های ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰).

شکل -۳) نتایج مربوط به طیف‌های XRD بعد از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه‌های۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵).

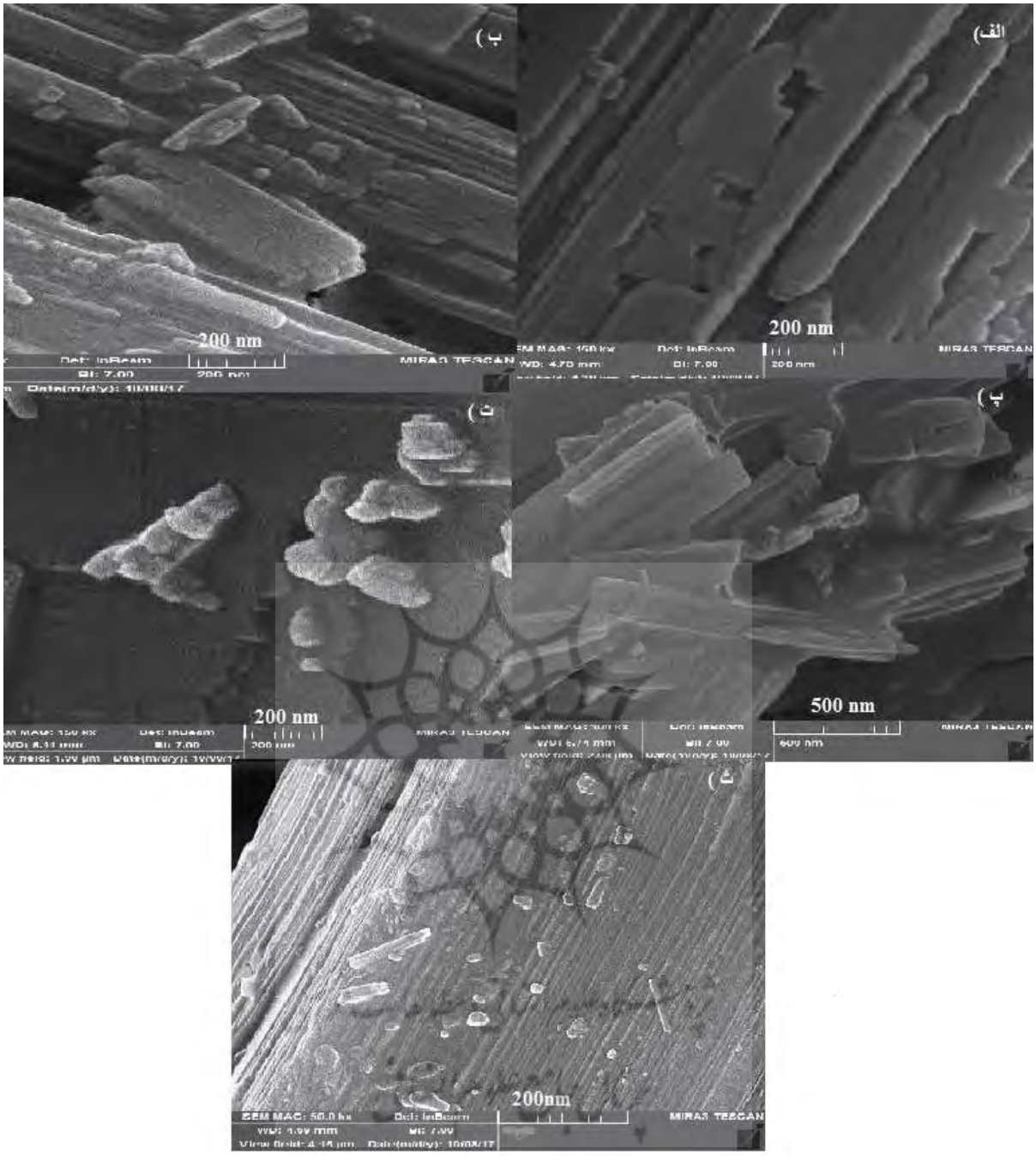
با توجه به نتایج بدست آمده مشاهده می‌شود که اندازه نانوذرات به صورت متغیر در حال کاهش یافتن است. همچنین با توجه به قله‌های موجود در نمودارهای XRD تغییر در ساختار بلوری این نانوذرات محسوس است. به این صورت که گویی از ساختار بلوری به ساختاری آمورف تغییییر کرده اند.

بررسی تصاویر SEM نانوبلورک‌های کلسیم سولفات پس از تزریق یون منگنز و کلسینه شدن در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

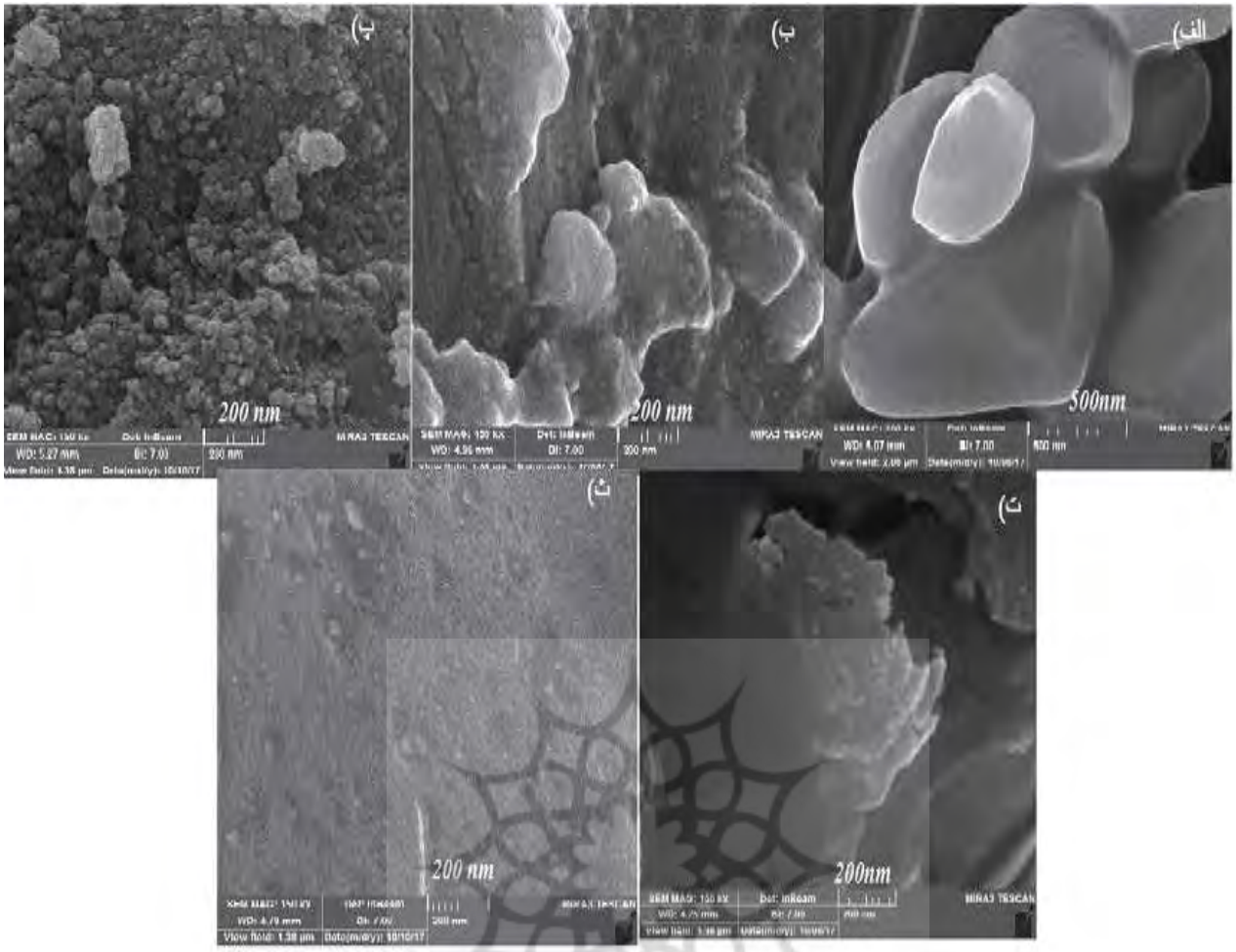
جهت بررسی ریخت‌شناسی از روش FE-SEM استفاده شده که در شکل‌های ۴، ۵ و ۶ نشان داده می‌شود. در تصاویر FE-SEM وجود خطوط مستقیم و گوشه های راست دلالت بر بلوری بودن نمونه دارد. مقایسه تصاویر قبل و بعد کلسینه شدن نشان می‌دهد که با کلسینه شدن نمونه بلوری تر شده و نظم بیشتری به چشم می‌خورد. همین‌طور به نظر می‌رسد که با کلسینه شدن نمونه، تا حدی لایه لایه ای شده است. قطعات و بلوک‌های کوچکی که در تصاویر قبل کلسیناسیون دیده می‌شود به قطعات یکپارچه و ساختار لایه لایه تبدیل شده اند. از مقایسه نمونه‌ها که در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه‌سانتی-گرادکلسینه شدند نیز، می‌توان دریافت که ساختار بلوری تغییر یافته و نمونه‌ها کوچکتر شده‌اند. همچنین تصاویر نشان می-دهد که شکل نمونه‌ها به صورت کروی درآمده است.



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



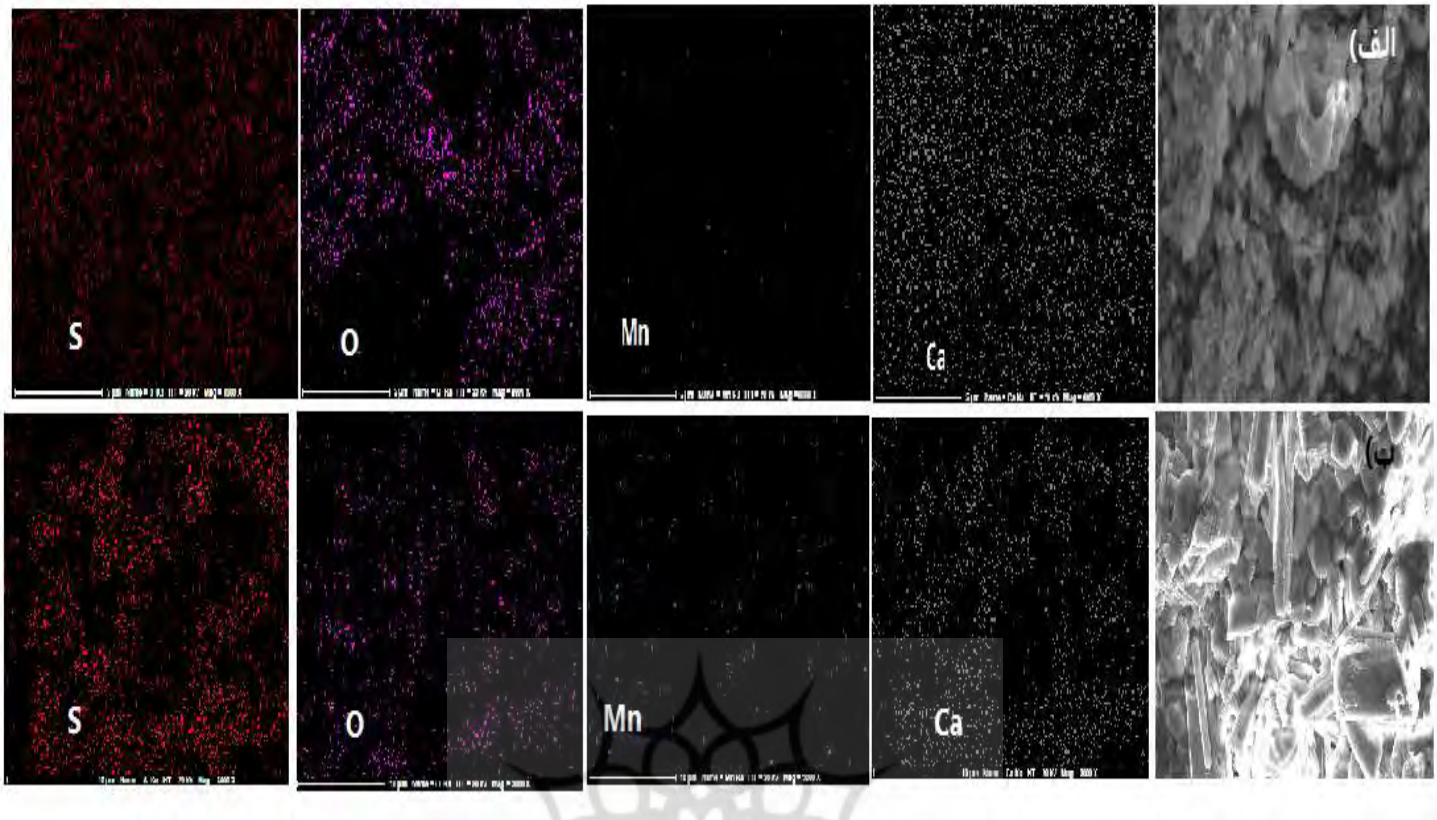
شکل۵) تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های **بعد از کلسینه شدن در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه‌های ۶، ۷، ۸، ۹ و ۱۰).**



شکل ۶) تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه‌های **بعد از کلسینه شدن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد (نمونه‌های ۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴ و ۱۵).**

بررسی تصاویر X-map مربوط به نانوبلورک‌های کلسیم سولفات پس از تزریق یون منگنز و کلسینه شدن در دو دمای ۳۰۰ و ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد

برای بررسی دقیق‌تر مورفولوژی سطح، به ویژه برای بررسی نحوه‌ی توزیع ذرات از تصاویرX-map استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود تمایل به بلورینگی در ذرات با افزایش میزان یون منگنز، افزایش یافته و اندازه‌ی آن‌ها نیز بزرگ‌تر می‌شود.



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

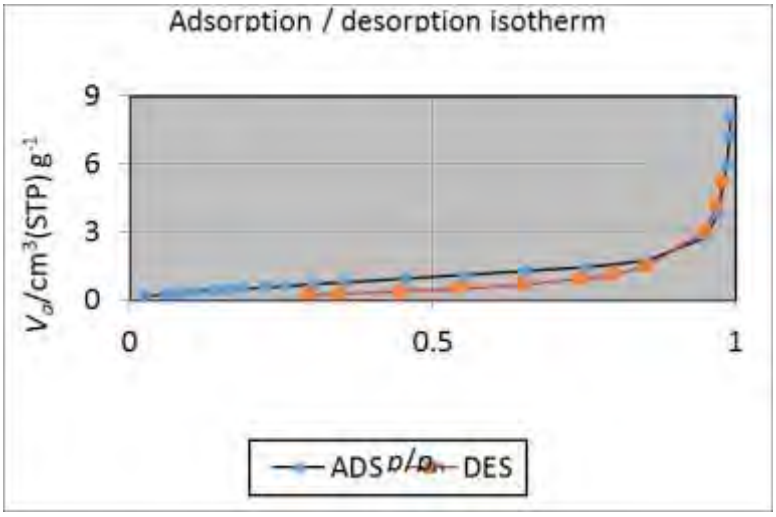
منحنی جذب و واجذب هم‌دما طبق نظریه BET

اندازه‌گیری مساحت سطح، حجم و توزیع منافذ، دارای کاربردهای متعددی در مطالعه کاتالیست‌ها، کربن فعال، مواد دارویی، سرامیک‌ها، پلیمرها، رنگ‌ها، پوشش‌ها و نانو لوله‌ها می‌باشد. از این رو روش‌های مختلفی جهت اندازه‌گیری مساحت سطح و تخلخل، مورد توجه قرار گرفته است که می‌توان به روش‌های میکروسکوپی و روش‌های 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 اندازه‌گیری است. اما در مورد نمونه‌هایی با ساختار متخلخل، جهت تعیین میزان تخلخل و همچنین مساحت سطح کل آن دشواری‌هایی وجود دارد. یکی از مهم‌ترین روش‌ها جهت اندازه‌گیری دقیق مساحت کل نمونه‌های متخلخل روش می‌باشد که بر اساس جذب برخی گونه‌های مولکولی خاص در حالت گاز روی BET سطح آن‌ها استوار است. در حالت کلی سطح ویژه برابر مساحت کل جسم متخلخل تقسیم بر جرم آن است. معادله BET به صورت زیر بدست می‌آید:

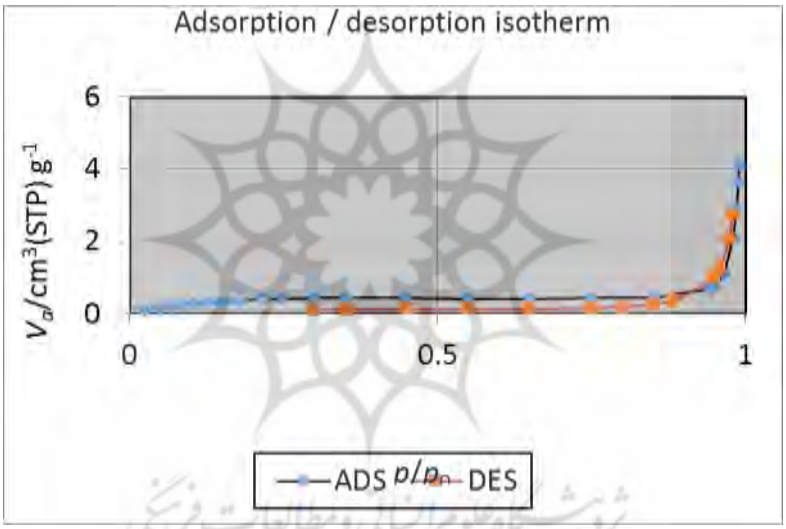
$$\frac{1}{V_a\left[\left(p_0/p\right)-1\right]}=\frac{C-1}{V_mC}\left(\frac{p}{p_0}\right)+\frac{1}{V_mC}$$

که در آن P برابر فشار جزئی گاز جذب شده در حالت تعادل در دمای ۷۷/۴ کلوین بر حسب پاسکال، P_0 فشار جزئی گاز بر حسب پاسکال، V_a حجم گاز جذب شده در شرایط استاندارد بر حسب میلی‌لیتر، V_m حجم گاز جذب شده در حالت استاندارد برای تولید یک تک‌لایه روی سطح نمونه بر حسب میلی‌لیتر و C مقداری ثابت که به آنتالپی جذب گاز جذب شده روی نمونه پودری بستگی دارد.

با توجه به توضیحات فوق نمودار BET برای نمونه‌های ۸ و ۱۳ به صورت زیر در شکل‌های ۸ و ۹رسم شده است:



شکل۸) نمودار جذب واجذب هم‌دمای نمونه‌ی ۸.



شکل۹) نمودار جذب واجذب هم‌دمای نمونه‌ی ۱۳.

نتایج مربوط به مساحت سطح موثر نمونه‌های ۸ و ۱۳ در جدول ۲ لیست شده است. طبق این نتایج می‌توان 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 نمونه‌های ۸ و ۱۳ با استفاده از روش BET.

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

نتیجه‌گیری

پس از سنتز نانوذرات به روش سل-ژل و تزریق یون منگنز در ترکیب کلسیم سولفات خواص ساختای ان مطالعه شد. پس از بررسی خواص آن و تاثیر دمای کلسینه شدن دریافتیم که در برخی نمونه‌ها ما شاهد کاهش اندازه نانوبلورک‌ها بوده و در برخشی نیز شاهد تغییر در خواص ساختاری که شامل آمورف شدن یا بلوری شدن می‌باشد، را بودیم. همچنین از مطالعه مساحت سطح موثر در دو نمونه موجود نیز در یافتیم که افزایش دمای کلسینه شدن سبب کاهش مساحت سطح موثر شده که نشان دهنده کاهش واکنش‌پذیری و کاهش اندازه نانو ذرات خواهد شد.

منابع

1. Kadari A, Mahi K, Mostefa R, Badaoui M, Mameche A, Kadri D. Optical and structural properties of Mn doped CaSO4 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 CaSO4-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 CaSO4 decomposition during coal pyrolysis. *Fuel*. 2016;163:157-165. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.054.
4. Parrino F, Garc\'\ia-López E, Marc\`\i 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.

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی