

بررسی تغییرات کریستالی نانوپودرهای هیدروکسی آپاتیت ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) سنتز شده به روش هیدروترمال

صاحبعلی منافی^{۱*}، عاطفه سلطانمرادی^۲

۱- استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

۲- محقق، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

* ali_manafi2005@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۰۲/۲۷، تاریخ پذیرش: ۹۰/۰۶/۲۰)

چکیده

در این تحقیق، نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با روش هیدروترمال و با استفاده از سورفاکتانت‌های SDS و CTAB به طور موفقیت آمیز سنتز شدند. pH سیستم به وسیله هیدروکسید سدیم تنظیم شد. محلول‌ها در اتوکلاو در دماها و زمان‌های مختلف قرار گرفتند تا بهترین شرایط برای سنتز هیدروکسی آپاتیت کریستالی تعیین شود. پس از خشک شدن نمونه‌ها به کمک آنالیزهای XRD و SEM بررسی‌های فازی و مورفولوژیکی بر روی هر کدام از نمونه‌ها انجام شد تا بهترین دما، زمان و pH برای سنتز هیدروکسی آپاتیت مشخص شود. همچنین، توزیع اندازه ذرات پودر بوسیله زتاسایزر تعیین شد. با استفاده از نتایج XRD درجه کریستالی و پارامترهای شبکه و ثابت شبکه و نیز اندازه کریستالیت‌های پودر هیدروکسی آپاتیت تعیین شد.

واژه‌های کلیدی:

هیدروکسی آپاتیت، نانوپودر، هیدروترمال، درجه کریستالی، پارامتر شبکه.

۱- مقدمه

هیدروکسی آپاتیت در ابعاد نانومتری به طور وسیعی انجام شده است. روش‌های مختلفی برای سنتز هیدروکسی آپاتیت در ابعاد نانومتری وجود دارد. تکنیک‌های اصلی سنتز HA، روش‌های رسوب گذاری شیمیایی، واکنش‌های حالت جامد، روش هیدروترمال و روش سل-ژل است [۱-۳]. معمولی‌ترین تکنیک به کار گرفته شده برای تشکیل HA، تکنیک‌های رسوب گذاری شیمیایی، شامل واکنش‌های شیمیایی مرطوب بین پیش مواد کلسیم و فسفات تحت شرایط pH و دمای کنترل شده است.

استخوان یک ماده کامپوزیتی است و بیشتر بخش غیرآلی آن را کلسیم فسفاتی به نام هیدروکسی آپاتیت تشکیل می‌دهد [۱]. اما ظرفیت بدن برای ایجاد قطعات استخوانی در مناطقی از بدن که استخوان طبیعی به دلایل مختلف از بین رفته محدود می‌باشد. در تحقیقات گذشته، بیشتر رسیدن به هیدروکسی آپاتیت در تحقیقات گذشته، بیشتر رسیدن به هیدروکسی آپاتیت $[\text{HA}, \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ استوکیومتری مد نظر بوده است ولی با توسعه نانوتکنولوژی، تلاش‌های زیادی برای کنترل مورفولوژی و اندازه ذرات شده است. بنابراین، سنتز

استفاده از فرآیند هیدروترمال به شرح زیر است:

- برای تامین منبع کلسیم از پودر نیترات کلسیم ساخت شرکت MERCK با Art No: 1.02121.0500 استفاده شد.
- به منظور تامین فسفر مورد نیاز از پودر $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ساخت MERCK با Art No: 1205 اسید فسفریک استفاده شد.
- برای رساندن محلول به pH مورد نظر از هیدروکسید سدیم ساخت شرکت MERCK با Art No: 1.06482.1000 استفاده شد.

- به منظور بررسی‌های مورفولوژیکی از سورفاکتانت‌های مختلف مانند CTAB و SDS ساخت شرکت MERCK استفاده شد.

۲-۲- روش انجام تحقیق

۱- **ساخت محلول:** از آن‌جایی که برای تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت نسبت استوکیومتری $\text{Ca/P} = 1/67$ باید رعایت شود، محلول نیترات کلسیم با غلظت $0/2$ مولار و محلول $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ با غلظت $0/12$ مولار تهیه شد.

۲- **انجام واکنش:** پس از آماده‌سازی محلول‌ها میزان ۱۵ میلی لیتر نیترات کلسیم در یک بشر ریخته شد. سپس ۱۵ میلی لیتر از محلول $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ توسط یک بورت به صورت قطره قطره به محلول نیترات کلسیم در حال هم خوردن اضافه شد.

۴- **کنترل pH:** از آنجایی که pH مناسب برای تشکیل هیدروکسی آپاتیت بین ۱۰ تا ۱۱ می‌باشد پس از انجام واکنش اولیه بین نیترات کلسیم و $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ، محلول‌ها توسط هیدروکسید سدیم ۱ مولار به pH های ۹ و ۹/۷ رسانده شدند تا بهترین pH تعیین شود.

۵- **انجام فرآیند هیدروترمال:** محلول‌های تهیه شده در اتوکلاوهای تفلون با آستر فولادی ریخته شدند و در دماهای ۱۵۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ و ۱۵ ساعت حرارت داده شدند تا بهترین شرایط برای سنتز هیدروکسی آپاتیت کریستالی تعیین شود. پس از سرد شدن اتوکلاوها، محلول درون آنها صاف شده و با آب مقطر شسته شدند و در خشک کن به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد

این روش یکسری معایب دارد. در وهله اول کنترل کردن مشکل pH بالای ۹ برای جلوگیری از تشکیل HA ناقص که در فرآیند زینتر رسوب می‌کند و تشکیل تری کلسیم فسفات می‌دهد [۴]. با وجود اینکه با استفاده از فرآیند رسوب‌گذاری شیمیایی پودرهایی در مقیاس نانومتری تهیه می‌شود اما، درجه کریستالی آن و نیز نسبت Ca/P وابسته به شرایط سنتز آن‌ها دارند. در اکثر موارد نیز، کریستالی شدن و استوکیومتری هیدروکسی آپاتیت سنتز شده پایین می‌باشد [۳].

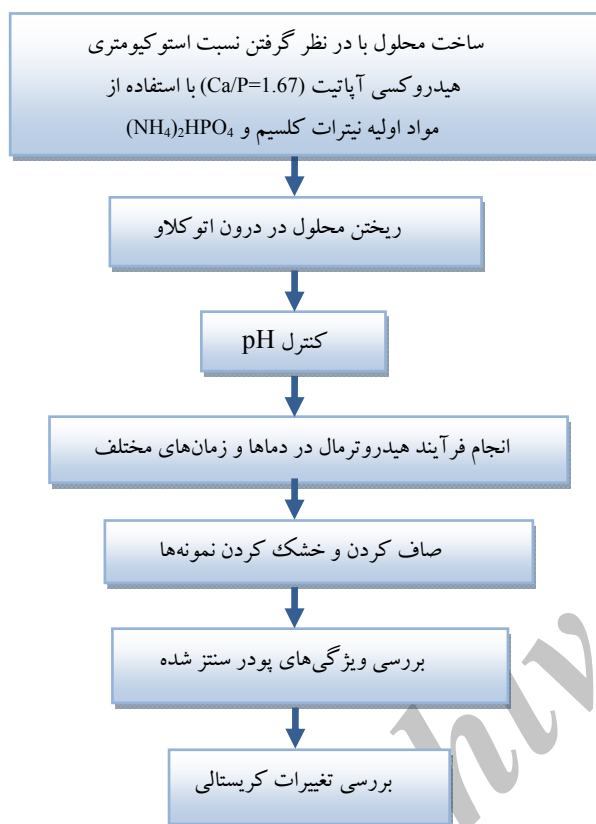
روش‌های حالت جامد معمولاً استوکیومتری و ساختار کریستالی خوبی را می‌دهند اما نیاز به دمای نسبتاً بالا و زمان‌های عملیات حرارتی طولانی دارند. به علاوه، توانایی زینتر شدن چنین پودرهایی معمولاً کم و خواص مکانیکی محصولات نهایی زینتر شده کاهش می‌یابد [۳]. با استفاده از روش هیدروترمال، معمولاً می‌توان به پودرهای هیدروکسی آپاتیت با درجه کریستالی و نسبت کلسیم به فسفری نزدیک به مقدار استوکیومتری رسید [۴]. البته پودرهای به دست آمده معمولاً آگلومره هستند و توزیع ذرات آنها در یک محدوده وسیعی قرار دارد. بنابراین، توزیع اندازه ذرات به سادگی نمی‌تواند در شرایط هیدروترمال کنترل گردد. همچنین، فرآیند هیدروترمال می‌تواند برای تهیه نانوسیم‌ها، نانوفیبرها و رشد نانو کریستال‌ها در یک بعد به کار رود. Liu و همکارانش نانومیله‌های هیدروکسی آپاتیت را با استفاده از فرآیند هیدروترمال تهیه نمودند [۵]. بنابراین، این روش می‌تواند برای تولید محصولات با درجه کریستالی بالا بسیار موثر واقع شود. در این تحقیق، ابتدا سنتز نانو پودرهای هیدروکسی آپاتیت در شرایط هیدروترمال انجام شده و سپس، با استفاده از نتایج XRD درجه کریستالی و پارامترهای شبکه و ثابت شبکه و نیز اندازه کریستالیت‌های پودر هیدروکسی آپاتیت تعیین شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده جهت تهیه نانو پودر هیدروکسی آپاتیت با

بررسی مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. همچنین، توزیع اندازه ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت با استفاده از دستگاه Zetasizer مورد ارزیابی قرار گرفت.



شکل (۱): مراحل مختلف تهیه پودر به روش هیدروترمال.

۲-۱- بررسی ساختار کریستالی

اندازه کریستالیت‌ها (D) با استفاده از فرمول Scherrer تخمین زده شده است [۶]:

$$D = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos\theta} \quad (1)$$

که D اندازه بلور در مقیاس Å می‌باشد، K فاکتور شکل مساوی ۰/۹، λ طول موج اشعه ایکس مساوی ۱/۵۴۰۵۶ Å، θ زاویه براگ مربوط به پیک ناشی از پراش و $B_{1/2}$ بر حسب رادیان به صورت زیر تعریف می‌شود:

خشک شدن. کد گذاری نمونه‌های در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): کد گذاری نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در دما، زمان و pH های مختلف.

ردیف	کد نمونه‌ها	دما (°C)	زمان (h)	pH
۱	A ₁	۱۵۰	۱۵	۹
۲	A ₂	۱۵۰	۱۵	۹/۷
۳	A ₃	۱۵۰	۲۴	۹
۴	A ₄	۱۵۰	۲۴	۹/۷
۵	B ₁	۱۸۰	۱۵	۹
۶	B ₂	۱۸۰	۱۵	۹/۷
۷	B ₃	۱۸۰	۲۴	۹
۸	B ₄	۱۸۰	۲۴	۹/۷
۹	C ₁	۲۰۰	۱۵	۹
۱۰	C ₂	۲۰۰	۱۵	۹/۷
۱۱	C ₃	۲۰۰	۲۴	۹
۱۲	C ₄	۲۰۰	۲۴	۹/۷

پس از اینکه نمونه‌ها خشک شد به کمک آنالیزهای XRD و SEM بررسی‌های فاز و مورفولوژیکی بر روی هر یک از نمونه‌ها انجام شد تا بهترین دما، زمان و pH برای سنتز هیدروکسی آپاتیت مشخص شود. سپس بر روی نمونه‌های بهینه التراسونیک انجام گرفت تا اثر بر روی مورفولوژی نمونه‌ها مشخص شود. به همین منظور قبل از قرار دادن نمونه‌ها درون اتوکلاو به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه، التراسونیک بر روی محلول‌ها انجام گرفت سپس محلول‌ها در اتوکلاو ریخته شده و در Oven تحت دما و فشار قرار گرفت و نتیجه با نمونه‌های التراسونیک نشده مورد مقایسه قرار گرفت. در شکل (۱) فلوچارتی از مراحل آزمایش آورده شده است.

۲-۳- بررسی ویژگی‌های پودر

به منظور بررسی ویژگی‌های پودرهای تهیه شده از دستگاه‌های مختلف استفاده شد. جهت ارزیابی فازهای تشکیل شده از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. جهت

شده است. یکی از کارآمدترین این روش‌ها استفاده از مکان نیمه پیک در نصف پیک یا ارتفاع‌های بالاتر است [۶]. با استفاده از روش Nelson-Riley می‌توان این مقادیر را تصحیح نمود. تابع Nelson-Riley به صورت زیر است:

$$F(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (5)$$

که در این رابطه، θ زاویه براگ است [۱۱]. در روش Nelson-Riley، مقدار پارامتر شبکه از استقراء تابع Nelson-Riley به صورتی که $f(\theta) \rightarrow 0$ به دست می‌آید. برای اینکه پارامتر شبکه تعیین شود، ابتدا d_{hkl} با استفاده از رابطه براگ (رابطه ۴) به دست آمد و سپس مقادیر (a) و (c) با استفاده از رابطه (۵) به دست آمدند و سپس با استفاده از رابطه Nelson-Riley (۶) مقدار $F(\theta)$ تعیین گردید.

در انتها با استفاده از مقادیر به دست آمده، نمودار $F(\theta)$ بر حسب پارامترهای شبکه (a) و (c) رسم شده و خطی که از بیشترین داده‌ها عبور می‌کند را امتداد داده تا محور عمودی یعنی محور پارامترهای شبکه را قطع نماید و آن نقاط پارامترهای اصلی شبکه خواهد بود. طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR, Bruker, Germany) با استفاده از KBr در محدوده طیف $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ مورد ارزیابی قرار گرفتند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ویژگی‌های پودر هیدروکسی آپاتیت

شکل‌های (۲) و (۳) الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه‌های A4 و B4 که به ترتیب در دماهای 150°C و 180°C تهیه شده‌اند را نشان می‌دهند.

پیک‌های مربوط به هیدروکسی آپاتیت در محدوده $25^\circ - 35^\circ = 2\theta$ کاملاً مشخص شده است. همانطور که در این تصاویر ملاحظه می‌گردد، حداقل دما برای تهیه هیدروکسی آپاتیت 150°C

$$B_{1/2} = (B_m^2 - b_s^2)^{1/2} \quad (2)$$

B_m ، عرض پیک پراش در نصف ارتفاع مربوط به نمونه و b_s ، عرض پیک پراش در نصف ارتفاع مربوط به نمونه استاندارد است. درجه کریستالی پودر هیدروکسی آپاتیت نیز از رابطه (۳) محاسبه شد [۷]:

$$X_c = 1 - (V_{112/300} - I_{300}) \quad (3)$$

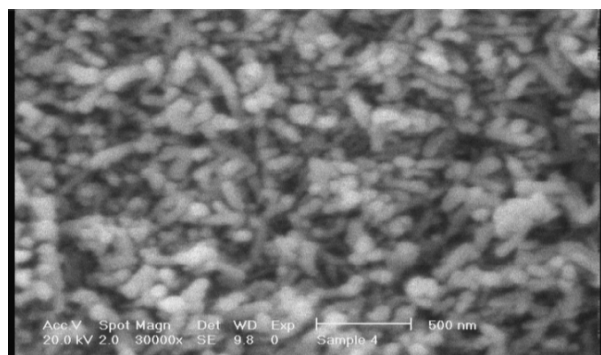
در این رابطه، X_c درجه کریستالی پودر، $V_{112/300}$ عمق دره پیک‌های پراش از صفحات (۱۱۲) و (۳۰۰)، I_{300} شدت پیک صفحه (۳۰۰) می‌باشد. پیک‌های پراش مختلف در XRD تعیین گردید و مقادیر مربوط به فاصله بین صفحات، d_{hkl} ، اندیس‌های میلر هستند، از رابطه براگ محاسبه می‌شوند [۸ - ۹].

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

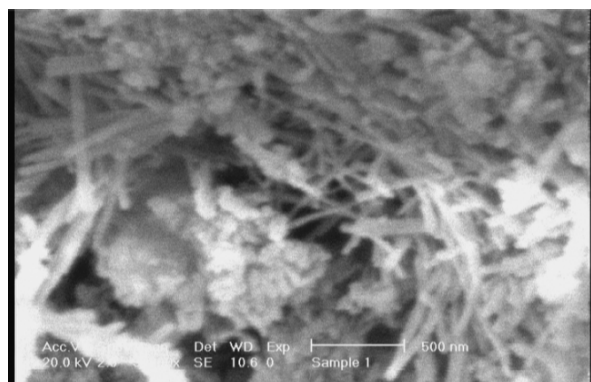
پارامترهای شبکه (a) و (c) برای ساختارهای کریستالی هگزاگونال مانند هیدروکسی آپاتیت بوسیله رابطه زیر تعیین می‌شود [۱۰].

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (5)$$

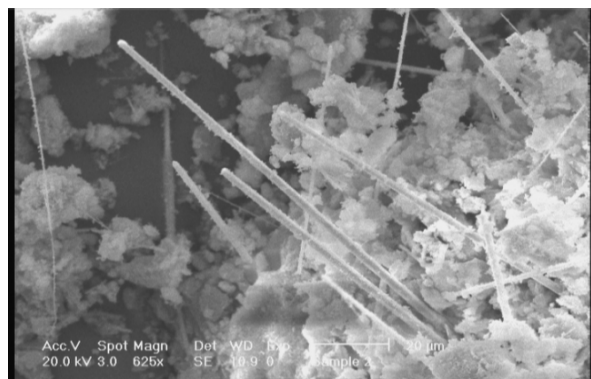
در رابطه فوق (a) و (c) پارامترهای شبکه، h ، k و l اندیس صفحات و d_{hkl} فاصله بین صفحات می‌باشد. اشکال اساسی در استفاده از این روش برای بدست آوردن ثابت شبکه مقادیر متفاوت ثابت ناشی از صفحات مختلف است. در محاسبات ثابت شبکه باید به اعوجاج موجود در پیک‌های پراش پرتو ایکس و اینکه نوک پیک نشان‌دهنده مکان واقعی شدت بیشینه نیست، توجه داشت. روش‌های مختلفی برای اصلاح این خطا پیشنهاد



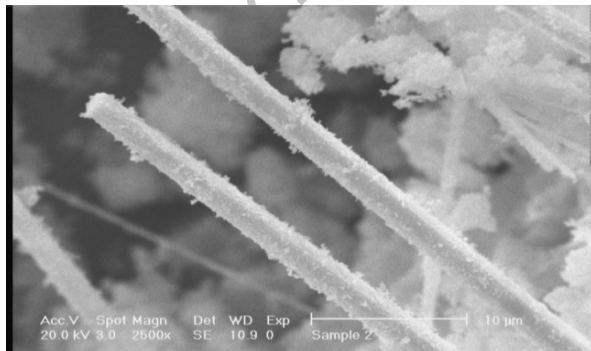
الف



ب



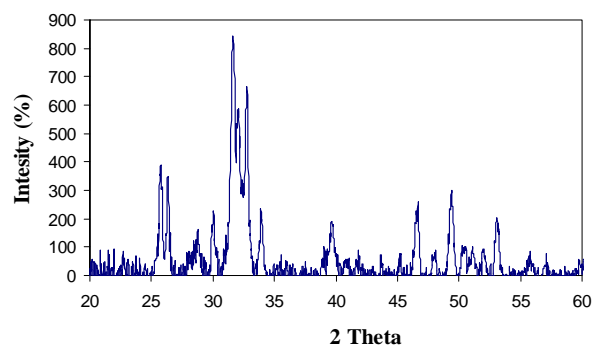
ج



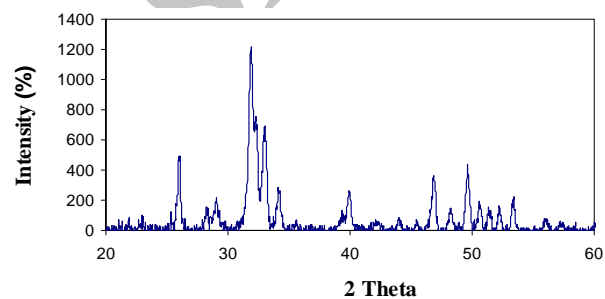
د

شکل (۴): تصاویر SEM از پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال در بزرگنمایی‌های مختلف (نمونه A4).

می‌باشد که جهت افزایش درجه کریستالی، دما تا $180^\circ C$ افزایش یافت.



شکل (۲): نمودار پراش اشعه ایکس از پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال (نمونه A4).



شکل (۳): نمودار پراش اشعه ایکس از پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال (نمونه B4).

در شکل (۴) تصاویر SEM از پودر هیدروکسی آپاتیت که در دمای $150^\circ C$ ، $pH = 9/7$ و در طول ۲۴ ساعت تهیه شده (نمونه A4) در بزرگنمایی‌های مختلف نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، پودر تهیه شده دارای ذراتی با مورفولوژی میله‌ای شکل در ابعاد نانومتری می‌باشد که می‌تواند نقش به‌سزائی در کامپوزیت‌سازی داشته باشد.

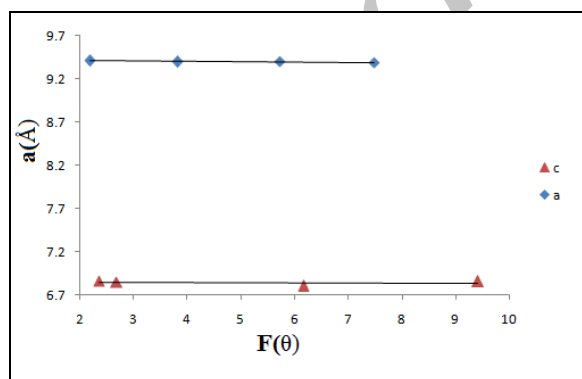
اندازه قطر میله‌ها تقریباً به صورت یکنواخت می‌باشند و در برخی مناطق به صورت آگلومره در آمده‌اند. انتظار می‌رود که با افزایش زمان قرارگیری در شرایط هیدروترمال و یا افزایش دما، اندازه ذرات پودر افزایش یابد.

هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال در دماهای 150°C (نمونه A4) و 180°C (نمونه B4) به ترتیب برابر با $17/7\text{ nm}$ و 24 nm می باشد. همان طور که انتظار می رفت، اندازه کریستالیت ها با افزایش دما رشد بیشتری نموده است.

درجه کریستالی پودرهای هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال در دماهای 150°C (نمونه A4) و 180°C (نمونه B4) نیز با استفاده از معادله (۳) مشخص گردید. بر این اساس، درجه کریستالی مربوط به نمونه A4 برابر با 59% و نمونه B4 برابر با 72% می باشد. بنابراین، با افزایش دما از 150°C به 180°C درجه کریستالی 13% زیاد شده است.

لذا، می توان انتظار داشت که با افزایش دما و زمان می توان به درجات کریستالی بسیار بالاتر نیز دست یافت. مقدار پارامترهای شبکه با استفاده از معادله (۴)، معادله (۵) و معادله نلسون رایلی برای صفحات مختلف هیدروکسی آپاتیت در جدول (۲) خلاصه شده است.

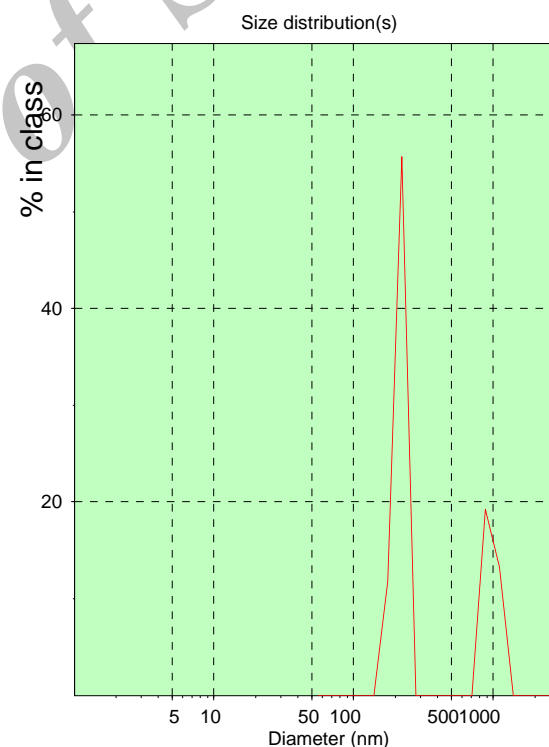
حال با استفاده از مقادیر جدول (۲) نمودار $F(\theta)$ را بر حسب پارامترهای شبکه رسم نموده و خطی که از بیشترین داده ها عبور می کند را امتداد داده تا محور عمودی یعنی محور پارامترهای شبکه را قطع نماید و آن نقاط پارامترهای اصلی شبکه خواهد بود شکل (۶).



شکل (۶): ارتباط معادله نلسون - رایلی با پارامترهای شبکه ساختار هیدروکسی آپاتیت.

بر این اساس، با امتداد دادن دو خط نمودار مربوط به پارامتر شبکه (a) و (c) مقادیر آنها به ترتیب $9/4$ و $6/9$ نانومتر به دست آمد.

در شکل (۵) توزیع اندازه ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال (نمونه A4) نمایش داده شده است. همان طور که انتظار می رفت و در بخش مقدمه نیز ذکر شد پودرهای به دست آمده در شرایط هیدروترمال معمولاً آگلومره هستند که این مطلب در تصاویر SEM نیز کاملاً مشخص شد. همچنین، توزیع ذرات در دو محدوده نانومتری و میکرومتری است که به معنی آگلومره شدن بخشی از پودر است. بنابراین، توزیع اندازه ذرات به سادگی در شرایط هیدروترمال قابل کنترل نمی باشد. البته، همانطور که در تصاویر SEM نیز تنها بخش کوچکی از پودر به صورت آگلومره در آمده است و قسمت اعظم پودر در محدود اندازه ذرات بین $200 - 400\text{ nm}$ قرار دارد.



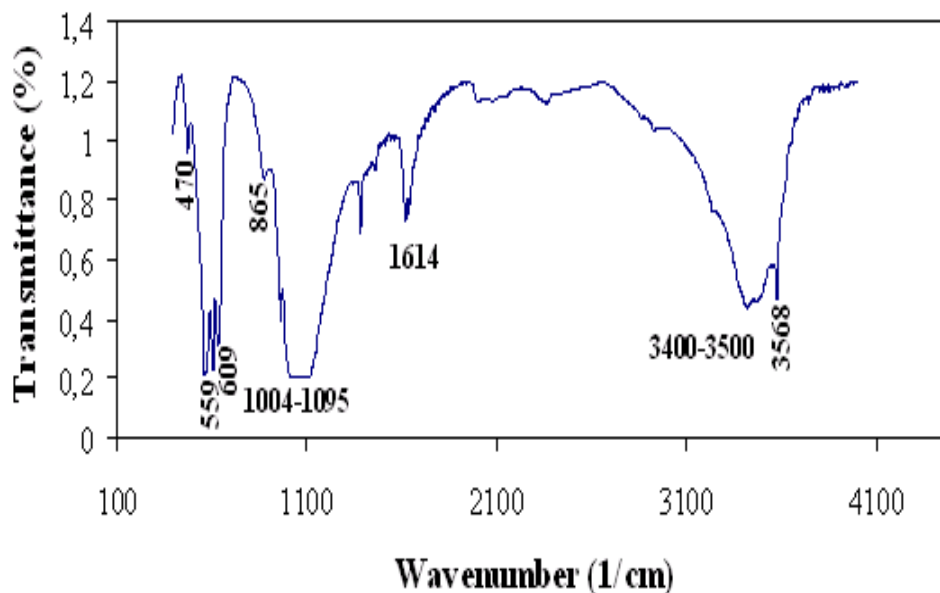
شکل (۵): تصاویر زتاسایزر از پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال (نمونه A4).

۲-۳- بررسی ساختار کریستالی

اندازه کریستالیت ها با استفاده از فرمول Scherrer (فرمول (۱)) تخمین زده شد. بر این اساس، اندازه کریستالیت های پودر

جدول (۲): ویژگی‌های کریستالی صفحات مختلف هیدروکسی آپاتیت.

d-spacing	h k l	Pos (2 θ)	FWHM (2 θ)	Height (cts)	a(A \square)	F(θ)	Cry. Size (nm)
۲/۸۲۸۶۷	$\bar{1}10$	۳۱/۶۵۳۱	۰/۴۳۳۰	۲۸۸/۹۷	۳/۹۹۷۶۷	۶/۲۵۱۵۲	۱۹/۱
۲/۳۱۰۴۱	$\bar{1}11$	۳۸/۹۸۴۵	۰/۴۳۳۰	۹۱/۵۵	۴/۰۰۱۷۴	۴/۰۱۳۴۶	۱۹/۵
۲/۰۰۵۰	020	۴۵/۲۲۵۸	۰/۴۷۲۳	۹۶/۶۷	۴/۰۱۰۰۰	۲/۹۰۰۸۱	۱۸/۲
۱/۷۹۲۷۲	120	۵۰/۹۳۹۹	۰/۲۷۵۵	۳۲/۴۶	۴/۰۰۸۶۴	۲/۲۱۹۶۹	۳۱/۹
۱/۶۳۷۶۱	121	۵۶/۱۶۸۴	۰/۴۳۳۰	۹۹/۸۸	۴/۰۱۱۳۰	۱/۷۶۹۹۴	۲۰/۸
۱/۳۳۸۱۹	221	۷۰/۳۵۴۰	۰/۶۲۹۸	۱۶/۱۶	۴/۰۱۴۵۷	۱/۰۱۵۹۹	۱۵/۴

شکل (۶): طیف FTIR نمونه هیدروکسی آپاتیت سنتز شده با $pH = 9.7$ ، دمای $150^\circ C$ و زمان ۲۴ ساعت.

هیدروکسی آپاتیت در طیف‌های ویژه این ماده در FTIR قابل مشاهده است.

پیک‌هایی که در حدود 3400 cm^{-1} قابل مشاهده است، نشان‌دهنده حضور آب می‌باشد. مدهای کششی و خمشی PO_4^{3-} در 563 ، 671 ، 675 ، $980 - 1200\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده‌اند. همچنین، یک پیک کوچک در حدود 945 cm^{-1} مربوط به باند پیوند P-O ساختار آپاتیت است. پیکی که در 874 cm^{-1} تشکیل شده مربوط به C-O است. امرسان (Emerson) و همکارانش [۱۲] و

بنابراین، مقدار (c/a) برابر با 0.73 می‌باشد که مطابق با مقدار (c/a) مربوط به هیدروکسی آپاتیت طبیعی است، که نشان از درجه کریستالینته بالای هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش هیدروترمال می‌باشد. بر این اساس، با امتداد دادن دو خط نمودار مربوط به پارامتر شبکه (a) و (c) مقادیر آنها به ترتیب $9/4$ و $6/9$ به دست آمد.

در شکل (۶) طیف FTIR از پودر هیدروکسی آپاتیت که به روش هیدروترمال سنتز شده است را نشان می‌دهد. تشکیل

- [4] G. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T.M.G. La Torretta, I. Sopyan, A. Tampieri, "A Novel Sol-Gel Technique for Hydroxyapatite Preparation", Elsevier, Materials Chemistry and Physics, Vol. 78, pp. 816-824, 2003.
- [5] X.Y. Liu, C.X. Ding, Z.Y. Wang, Biomaterials, Vol. 22 pp. 2007, 2001.
- [6] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, Edited by Morris Cohen, Addison-Wesley, publishing, San Diego, 1977.
- [7] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, "Densification Behaviour and Mechanisms of Synthetic Hydroxyapatites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 20, pp. 2377, 2000.
- [8] A. Slosarczyk, E. Stobierska, Z. Paszkiewicz, M. Gawlicki, "Synthesis of Hydroxyapatite via Mechanochemical Treatment", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 79, 1996, 2539.
- [9] M. Chaikina, "Synthesis of Hydroxyapatite via Mechanochemical Treatment", Phos. Res. Bull., Vol. 7, pp. 35-42, 1997.
- [10] M. Omori, T. Onoki, T. Hashida, A. Okubo, Y. Murakami, "Low Temperature Synthesis of Hydroxyapatite from $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ based on Effect of the Spark Plasma System (SPS)" Ceramics International, Vol. 32, pp. 617-621, 2006.
- [11] Z. Ning, Z. Chang, W. Li, C. Sun, J. Zhang, Y. Liu, "Solvothermal Synthesis and Optical Performance of One-Dimensional Strontium Hydroxyapatite Nanorod", Chinese Journal of Chemical Engineering, Vol. 20, pp. 89-94, 2012.
- [12] W.H. Emerson, E.E. Fischer, "The Infra-Red Absorption Spectra of Carbonate in Calcified Tissues", Archives of Oral Biology, Vol. 7, pp. 671, 1962.
- [13] A. Aminian, M. Solati-Hashjin, A. Samadikuchaksaraei, "Synthesis of Silicon-Substituted hydroxyapatite by a Hydrothermal Method with two Different Phosphorous Sources", Ceramics International, Vol. 37, pp. 1219-1229, 2011.
- [14] D.M. Liu, T. Troczynski, W.J. Tseng, "Hydroxyapatite Gels and Nanocrystals Prepared through a Sol-Gel Process", Biomaterials, 22, 2001, pp.1721.

الیوت (Elliott) [۱۳] در تحقیقات خود این پیک را به جانشینی کربنات نوع B مربوط دانسته اند. پیک جذبی شدید در حدود 1400 cm^{-1} نیز مربوط به جانشینی کربنات نوع A است [۱۴].

۴- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال از لحاظ ساختار کریستالی بسیار نزدیک به هیدروکسی آپاتیت مینرالی می باشد. حداقل دما برای تهیه هیدروکسی آپاتیت 150°C می باشد که جهت افزایش درجه کریستالی، دما تا 180°C افزایش یافت. افزایش دما علاوه بر افزایش درجه کریستالی موجب افزایش اندازه دانه ساختار هیدروکسی آپاتیت شد. نتایج نشان داد که نسبت پارامترهای شبکه (c/a) ساختار هیدروکسی آپاتیت سنتز شده مطابق با هیدروکسی آپاتیت مینرالی است.

۵- مراجع

- [1] B. Ben-Nissan, "Natural Bioceramics: from Coral to Bone and Beyond", Elsevier, Current Opinion in Solid State and Materials Science, Vol. 7, pp. 283-288, 2003.
- [2] J. Zhou, J. Chen, X. Zhang, K. De Groot, J. Mater. Sci. Mater. Med., Vol 4, pp. 83, 1993.
- [3] A. Beganskiene, O. Dudko, R. Sirutkaitis, R. Giraitis, "Water Based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite", ISSN 1392-1320 Materials Science (Medziagotyra), Vol. 9, No. 4. 2003.