بررسی تغییرات کریستالی نانوپودرهای هیدروکسی آپاتیت (Ca₁₀(PO₄)₆(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)

چکیدہ

در این تحقیق، نانوذرات هیدروکسی آپاتیت با روش هیدروترمال و با استفاده از سورفاکتانتهای SDS و 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 هرکدام از نمونهها انجام شد تا بهترین دما، زمان و H 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:

هيدروكسي آپاتيت، نانوپودر، هيدروترمال، درجه كريستالي، پارامتر شبكه.

۱- مقدمه

استخوان یک ماده کامپوزیتی است و بیشتر بخش غیر آلی آن را کلسیم فسفاتی به نام هیدرو کسی 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 هیدرو کسی آپاتیت در تحقیقات گذشته، بیشتر رسیدن به هیدرو کسی آپاتیت ایت ولی در تحقیقات کنولوژی، تلاش های زیادی برای کنترل مورفولوری و انصدازه ذرات شده است. بنابراین، سنتز

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

این روش یکسری معایب دارد. در وهله اول کنترل کردن مشکل pH بالای ۹ برای جلو گیری از تشکیل HA ناقص که در فرآیند زینتر رسوب می کند و تشکیل تری کلسیم فسفات میدهد [۴]. با وجود اینکه با استفاده از فرآیند رسوب گذاری 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].

روش های حالت جامد معمولا استو کیومتری و ساختار کریستالی خوبی را میدهند اما نیاز به دمای نسبتا بالا و زمان های عملیات حرارتی طولانی دارند. به علاوه، توانایی زینتر شدن چنین پودرهایی معمولا کم و خواص مکانیکی محصولات نهایی زینتر شده کاهش می یابد [۳]. با استفاده از روش هیدرو ترمال، معمولا مي توان به پودرهاي هيدرو كسي آپاتيت 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 نمی تواند در شرایط هيدروترمال كنترل گردد. همچنين، فرآيند هيدروترمال مي تواند برای تهیه نانوسیمها، نانوفیبرها و رشد نانو کریستالها در یک بعد به کار رود. Liu و همکارانش نانومیلههای هیدروکسی آپاتیت را با استفاده از فر آیند هیدروتر مال تهیه نمودند [۵]. بنابراین، ایس روش میتواند برای تولید محصولاتی با درجه کریستالی بالا بسیار موثر واقع شود. در این تحقیق، ابتدا سنتز نانوپودرهای هيدروكسي آپاتيت در شرايط هيدروترمال انجام شده و سپس، با استفاده از نتایج XRD درجه کریستالی و پارامترهای شبکه و ثابت شبکه و نیز اندازه کریستالیتهای پودر هیدروکسی آپاتیت تعيين شد.

۲- مواد و روش تحقیق
 ۲-۱- مواد اولیه
 مواد اولیه مورد استفاده جهت تهیه نانوپودر هیدرو کسی آپاتیت با

استفاده از فرآیند هیدروترمال به شرح زیر است: – برای تامین منبع کلسیم از پودر نیترات کلسیم ساخت شرکت MERCK با MERC5 1.02121.0500 استفاده شد. – به منظور تامین فسفر مورد نیاز از پودر MH₄)₂HPO4) 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

- بـه منظـور بررسـی هـای مورفولـوژیکی از سـورفاکتانتهـای مختلف مانند CTAB و SDS ساخت شرکت MERCK استفاده شد.

۲-۲- روش انجام تحقيق

شد.

۱- ساخت محلول: از آنجایی که برای تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت نسبت استو کیومتری Ca/P = 1/۶۷ باید رعایت شود، محلول نیترات کلسیم با غلظت ۲/۰ مولار و محلول (NH₄)₂HPO₄ با غلظت ۲/۱۰ مولار تهیه شد.

۲- انجام واکنش: پس از آمادهسازی محلول ها میزان ۱۵ میلی لیتر نیترات کلسیم در یک بشرریخته شد. سپس ۱۵ میلی لیتر از محلول ۱۹۵۰ (NH4) توسط یک بورت به صورت قطره قطره به محلول نیترات کلسیم در حال هم خوردن اضافه شد.

۹- کنترل pH از آنجایی که pH مناسب برای تشکیل هیدروکسی آپاتیت بین ۱۰ تا ۱۱ می باشد پس از انجام واکنش اولیه بین نیترات کلسیم و PHO₄(NH₄)، محلولها توسط هیدروکسید سدیم ۱ مولار به pH های ۹ و ۹/۷ رسانده شدند تا بهترین pH تعیین شود.

٥- انجام فر آیند هیدروترمال: محلولهای تهیه شده در اتوکلاوهای تفلون با آستر فولادی ریخته شدند و در دماهای ۱۵۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۵ و ۲۴ 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 سانتی گراد

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

> جدول (۱): کدگذاری نمونههای هیدرو کسی آپاتیت سنتز شده در دما، زمان و pH های مختلف.

رديف	كد نمونهها	دما (°c)	زمان (h)	pН
١	A_1	10.	۱۵	٩
۲	A_2	10.	10	٩/٧
٣	A ₃	10.	74	٩
۴	A4	100	74	٩/٧
۵	B ₁	۱۸۰	10	٩
۶	B ₂	14.	10	٩/٧
٧	B ₃	۱۸۰	74	٩
٨	B_4	۱۸۰	74	٩/٧
٩	\mathbf{C}_1	۲.,	10	٩
	C ₂	۲.,	10	٩/٧
,,	C ₃	۲.,	74	٩
11	C_4	۲۰۰	74	٩/٧

پس از اینکه نمونه خشک شد به کمک آنالیزهای XRD و SEM بررسی های فازی و مورفولوژیکی برروی هر یک از نمونه ها انجام شد تا بهترین دما، زمان و H برای سنتر هیدروکسی آپاتیت مشخص شود. سپس بر روی نمونه های بهینه التراسونیک انجام گرفت تا اثر آن برروی مورفولورژی نمونه ها مشخص شود. به همین منظور قبل از قرار دادن نمونه ها درون اتو کلاو به مدت ۳۰ و ۶۰ دقیقه، التراسونیک بر روی محلول ها انجام گرفت سپس محلول ها در اتو کلاو ریخته شده و در Oven تحت دما و فشار قرار گرفت و نتیجه با نمونه های التراسونیک نشده مورد مقایسه قرار گرفت. در شکل (۱) فلوچارتی از مراحل آزمایش آورده شده است.

۲-۳- بررسی ویژ گیهای 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

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.



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

که D اندازه بلور در مقیاس Å میباشد، K فاکتور شکل مساوی D اندازه بلور در مقیاس Å میباشد، K فاکتور شکل مساوی λ ۰/۹ راویه λ ۰/۹ براگ مربوط به پیک ناشی از پراش و $\frac{1}{2}B_{1/2}$ بر حسب رادیان به صورت زیر تعریف می شود:

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

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.

$$X_c = 1 - (V_{112/300} - I_{300}) \tag{(7)}$$

در این رابطه، X_C درجه کریستالی پودر، V_{112/300} عمق دره پیکهای پراش از صفحات (۱۱۲) و (۳۰۰)، I₃₀₀ شدت پیک صفحه (۳۰۰) میباشد. پیکهای پراش مختلف در XRD تعیین گردید و مقادیر مربوط به فاصله بین صفحات ، امها dhkl اندیسهای میلر هستند)، از رابطه براگ محاسبه می شوند [۸ – ۹].

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{(f)}$$

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

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

در رابط ه فوق (a) و (c) پارامترهای شبکه، k، h و l اندیس صفحات و h، b 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. روش های مختلفی برای اصلاح این خطا پیشنهاد

www.SID.ir

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

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

که در این رابطه، θ زاویه براگ است [۱۱]. در روش Nelson-Riley، مقدار پارامتر شبکه از استقراء تابع Nelson-Riley به صورتی که $0 \leftarrow (\theta)$ به دست می آید. برای اینکه پارامتر شبکه تعیین شود، ابتدا المله 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(θ بر حسب پارامترهای شبکه (a) و (c) رسم شده و خطی که از بیشترین دادهها عبور می کند 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 ۴۰۰۰ - ۵۰۰ مورد ارزیابی قرار گرفتند.



شکل (۴): تصاویر SEM از پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروتر مال در بزرگنمایی های مختلف (نمونه A4).

www.SID.ir

دما، اندازه ذرات پودر افزایش یابد.

باشد.

60

60

در شکل (۵) توزیع اندازه ذرات پودر هیدرو کسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدرو ترمال (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 هیدرو ترمال 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 هیدرو ترمال قابل کنترل نمی باشد. البته، همانطور که در تصاویر SEM نیز تنها بخش اعظم پودر در محدود اندازه ذرات بین ۲۰۰ مده است و قسمت اعظم پودر در محدود اندازه ذرات بین ۲۰۰ مده است و قدمت دارد.



تهیه شده به روش هیدرو ترمال (نمونه A4).

۳-۲- بررسی ساختار کریستالی
اندازه کریستالیتها با استفاده از فرمول Scherrer (فرمول (۱))
تخمین زده شد. بر این اساس، اندازه کریستالیتهای پودر

هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدرو ترمال در دماهای °C ۱۵۰ (نمونه A4) و °C ۱۸۰ (نمونه B4) به ترتیب برابر با ۱۷/۷ nm میباشد. همان طور که انتظار میرفت، اندازه کریستالیتها با افزایش دما رشد بیشتری نموده است.

درجه کریستالی پودرهای هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیــدروترمال در دماهـای ۲۰ ۵۰ (نمونـه A4) و ۲۰ ۱۸۰ (نمونه B4) نیز با استفاده از معادله (۳) مشخص گردید. بر این اساس، درجه کریستالی مربوط به نمونه A4 برابر با ۵۹٪ و نمونه B4 برابر با ۷۲٪ میباشد. بنابراین، با افزایش دما از ۲۰ ۱۵۰ به ۲۰ ۱۸۰ درجه کریستالی ۱۳٪ 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(θ) را بر حسب پارامترهای شبکه رسم نموده و خطی که از بیشترین دادهها 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).





بر این اساس، با امتداد دادن دو خط نمودار مربوط به پارامتر شبکه (a) و (c) مقادیر آنها به ترتیب ۹/۴ و ۶/۹ نانومتر به دست آمد.

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

d-spacing	h k l	Pos (20)	FWHM (2θ)	Height (cts)	a(A)	F(θ)	Cry. Size (nm)
Y/AYA9V	$\overline{1}10$	31/9031	•/474•	477/41	%/99V%V	9/10101	19/1
2/21.61	$\overline{1}11$	37/9760	•/474•	91/00	4/184	4/•1849	۱۹/۵
۲/۰۰۵۰	020	40/1101	•/4774	9 <i>9/9</i> V	4/.1	۲/۹۰۰۸۱	۱۸/۲
1/V9YVY	120	0./9899	•/7700	41/46	4/	7/71999	۳١/٩
1/85781	121	59/1924	•/474.	٩٩/٨٨	4/.113.	1/09994	۲۰/۸
1/84219	221	V./80F.	•/۶۲۹۸	18/18	4/.1400	1/•1099	10/16



شکل (۶): طیف FTIR نمونه هیدروکسی آپاتیت سنتز شده با ۷/ pH = ۹، دمایC° ۱۵۰ و زمان ۲۴ ساعت

بنابراین، مقدار (c/a) برابر با ۷۳۳ میباشد که مطابق با مقدار (c/a) مربوط به هیدروکسی آپاتیت طبیعی است، که نشان از درجه کریستالیته بالای هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش هیدرو ترمال میباشد. بر این اساس، با امتداد دادن دو خط نمودار مربوط به پارامتر شبکه (a) و (c) مقادیر آنها به ترتیب ۹/۴ و ۶/۹ به دست آمد. در شکل (c) طیف FTIR از پودر هیدروکسی آپاتیت که به روش هیدرو ترمال سنتز شده است را نشان میدهد. تشکیل

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

پیک هایی که در حدود ^{۱-} ۳۴۰۰ cm قابل مشاهده است، نشان دهنده حضور آب می باشد. مدهای کششی و خمشی ⁻³ PO₄ در ۶۷۵، ۶۷۱ ۵۶۷، ۲۰۰ ۲۰۰ cm⁻¹ ۹۸۰ ظاهر شده اند. همچنین، یک پیک کوچک در حدود ^{۱-} ۹۴۵ مربوط به باند پیوند یک پیک کوچک در حدود ^{۱-} ۲۰۰ مربوط به باند پیوند O-P ساختار آپاتیت است. پیکی که در ^{۱-} ۲۰۰ ۲۰۴ تشکیل شده مربوط به O-D است. امرسان (Emerson) و همکارانش [۱۲] و

www.SID.ir

- [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 Morries 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 CaHPO₄·2H₂O and Ca(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 بـه جانشـینی کربنات نوع B مربوط دانستهاند. پیک جـذبی شـدید در حـدود ۱۴۰۰ cm⁻¹ نیز مربوط به جانشینی کربنات نوع A است [۱۴].

٤- نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که هیدرو کسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدرو ترمال از لحاظ ساختار کریستالی بسیار نزدیک به هیدرو کسی آپاتیت مینرالی می باشد. حداقل دما برای تهیه هیدرو کسی آپاتیت ۲۰ ۱۵۰ می باشد که جهت افزایش درجه کریستالی، دما تا ۲۰ ۱۵۰ افزایش یافت. افزایش دما علاوه بر افزایش درجه کریستالی موجب افزایش اندازه دانه ساختار هیدرو کسی آپاتیت شد. نتایج نشان داد که نسبت پارامترهای شبکه (c/a) ساختار هیدرو کسی آپاتیت سنتز شده مطابق با هیدرو کسی آپاتیت مینرالی است.

٥- مراجع

- 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.