

## سنترز دما پایین نانوپودرهای هیدروکسی آپاتیت به روش هیدروترمال

صاحبعلی منافی<sup>۱\*</sup>، محمدرضا رحیمی پور<sup>۲</sup> و یعقوب پژوهانفر<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد سرامیک، شاهرود، ایران

۲- پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۷/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۹/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۱۰/۲۴

### چکیده

در این تحقیق، نانوپودرهای سرامیکی هیدروکسی آپاتیت با استفاده از فرآیند هیدروترمال بوسیله ترکیبات حاوی کلسیم و فسفر سنتز شدند. بررسی فازی، ساختاری، اندازه ذرات و مورفولوژی پودر HA حاصل توسط الگوی پراش ایکس (XRD)، دستگاه زتاسایز (Zetasizer) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج XRD تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت را تایید می‌نمایند. وجود دو پیک توزیع اندازه ذرات در تصویر Zetasizer نشان می‌دهد که مقداری از پودر آگلومره شده است که این مساله در تصاویر SEM نیز به خوبی قابل مشاهده است. نتایج نشان داده که حداقل دمای لازم برای تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت برابر با  $150^{\circ}\text{C}$  است که در این صورت متوسط اندازه ذرات HA برابر با  $10 \pm 80\text{ nm}$  و اندازه بلورکها برابر با  $18\text{ nm}$  می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت، نانوپودر، هیدروترمال، نانوساختار.

### ۱- مقدمه

آسیب‌های استخوانی استفاده از بیوسرامیک‌ها در این زمینه است. در ۱۵ سال گذشته در زمینه تثبیت زیست فعال پروتزها در فصل مشترک بین ایمپلنت و بافت توسعه زیادی شده است. شیشه‌ها، سرامیک‌ها، شیشه سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های زیست فعال در این زمینه بسیار مورد توجه هستند [۱]. بنابراین با توجه به کاربردهای گسترده این گروه از مواد لازم است که فرآیندهای تولید آن را گسترش بدهیم.

استخوان یک ماده کامپوزیتی است و بیشتر بخش غیر آلی آن را کلسیم فسفاتی به نام هیدروکسی آپاتیت ( $\text{HA}$ ،  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) 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. یکی از روش‌ها جهت ترمیم یا جانشینی

\* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: ali\_manafi2005@yahoo.com

کار رود. Liu و همکارانش نانومیله‌های هیدروکسی‌آپاتیت را با استفاده از فرآیند هیدروترمال تهیه نمودند [۸]. بنابراین، این روش می‌تواند برای تولید محصولاتی با درجه کریستالی بالا بسیار موثر واقع شود. در این تحقیق، نانوپودرهای هیدروکسی‌آپاتیت در شرایط هیدروترمال انجام شد. از نتایج الگوی پراش ایکس (XRD) می‌توان دریافت هیدروکسی‌آپاتیت  $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$  با خلوص بسیار بالا در حد تئوری و در دمای پایین ( $150^\circ\text{C}$ ) سنتز شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده جهت تهیه نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت با استفاده از فرآیند هیدروترمال به شرح زیر است:

- برای تامین منبع کلسیم از پودر نیترات کلسیم ساخت شرکت آلمانی 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 شرکت MERCK با Art No: 1205 اسید فسفریک استفاده شد.

- برای رساندن محلول به pH مورد نظر از هیدروکسید سدیم (NaOH) 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

- ساخت محلول: از آنجایی که برای تشکیل فاز هیدروکسی‌آپاتیت 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.

- 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

فرآیند هیدروترمال که بحث اصلی ما می‌باشد نیز روشی برای تولید انواع پودرهای سرامیکی می‌باشد و به دلیل مزایای بسیاری که دارد گسترش زیادی پیدا کرده است. با استفاده از روش هیدروترمال می‌توان پودرهای سرامیکی را در مقیاس نانو تولید کرد.

روش‌های مختلفی برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت در ابعاد نانومتری وجود دارد. تکنیک‌های اصلی سنتز HA، روش‌های رسوب‌گذاری شیمیایی، واکنش‌های حالت جامد، روش هیدروترمال و روش سل-ژل است [۱،۳،۴]. معمولی‌ترین تکنیک به کار گرفته شده برای تشکیل HA، تکنیک‌های رسوب‌گذاری شیمیایی، شامل واکنش‌های شیمیایی مرطوب بین پیش‌مواد کلسیم و فسفات تحت شرایط pH و دمای کنترل شده است. این روش یک سری 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 [۵-۷]. 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 هیدروکسی‌آپاتیت سنتز شده پایین می‌باشد [۴].

روش‌های حالت جامد معمولاً استوکیومتری و ساختار کریستالی خوبی را می‌دهند اما نیازمند دمای نسبتاً بالا و زمان‌های عملیات حرارتی طولانی هستند. به علاوه، توانایی زینتر شدن چنین پودرهایی معمولاً کم و خواص مکانیکی محصولات نهایی زینتر شده کاهش می‌یابد [۴]. با استفاده از روش هیدروترمال، معمولاً می‌توان به پودرهای هیدروکسی‌آپاتیت 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 نانوکریستال‌ها در یک بعد به

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 خشک شدند.

پس از اینکه نمونه‌ها خشک شد به کمک آنالیزهای XRD و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی‌های فازی 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 آن 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 شد و در Oven تحت دما و فشار قرار گرفت و نتیجه با نمونه‌های التراسونیک نشده مورد مقایسه قرار گرفت. در شکل ۱ فلوجارتی از مراحل آزمایش جهت سنتز هیدروکسی آپاتیت آورده شده است.

### ۲-۳- تعیین اندازه دانه‌ها

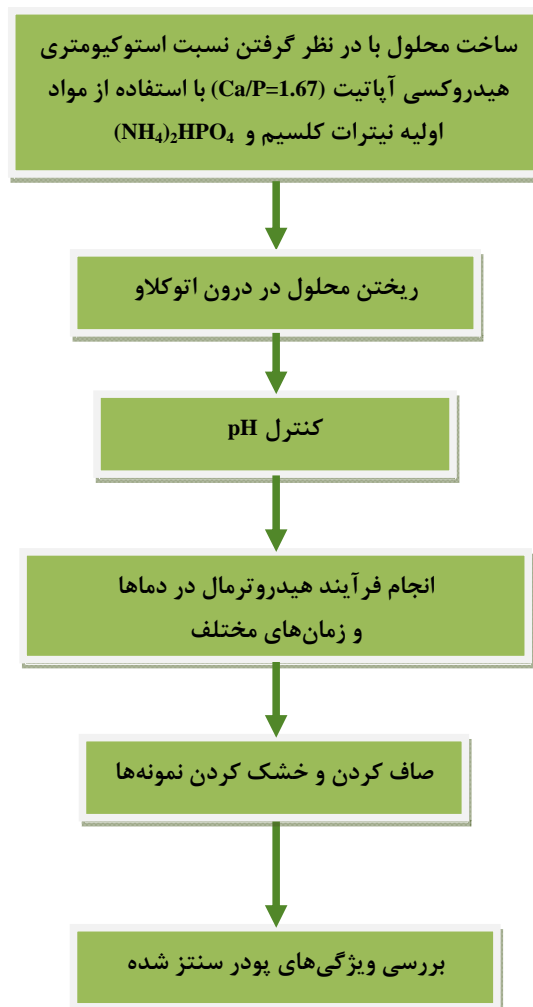
به منظور بررسی ویژگی‌های پودرهای تهیه شده از دستگاه‌های مختلف استفاده شد. جهت ارزیابی فازهای تشکیل شده از دستگاه آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. همچنین، توزیع اندازه ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت با استفاده از دستگاه زتاسایزر مورد ارزیابی قرار گرفت. تمامی اندازه متوسط دانه‌ها را می‌توان با تکنیک پهن شدن پیک‌های پرتو ایکس بدست آورد. پیک‌های پرتو اشعه ایکس (XRD) به سه دلیل می‌توانند پهن شوند:

- کمتر از ۱۰۰ nm بودن اندازه کریستالیت‌ها
- کرنش موجود در شبکه ماده
- خطای دستگاهی

می‌توان اثرات موارد فوق بر روی پهن شدن پیک‌ها را، با روش‌های استاندارد از یکدیگر تفکیک کرد. روش مورد استفاده در این پژوهش، بر اساس رابطه شرر (Scherrer) می‌باشد:

صورت قطره قطره به محلول نیترات کلسیم در حال هم خوردن اضافه شد.

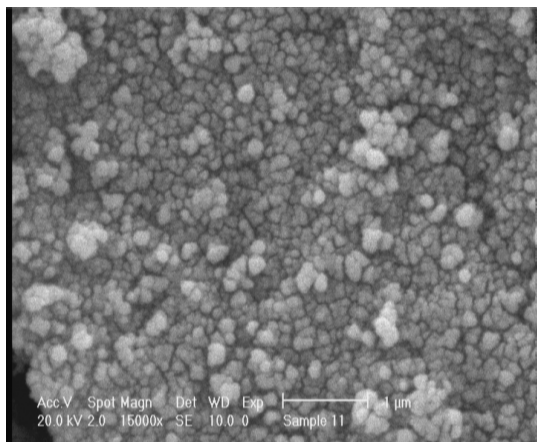
- کنترل pH: از آنجایی که pH مناسب برای تشکیل هیدروکسی آپاتیت بین ۱۰ تا ۱۱ می‌باشد بنابراین، از انجام واکنش اولیه بین نیترات کلسیم و  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ، محلول‌ها توسط هیدروکسید سدیم ۱ مولار به pHهای ۹ و ۹/۷ رسانده شدند تا بهترین pH تعیین شود.



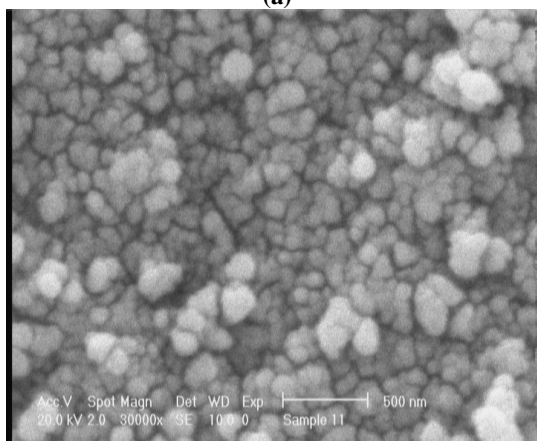
شکل ۱: مراحل مختلف تهیه پودر به روش هیدروترمال.

- 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 ۱۵ و ۲۴ ساعت حرارت داده شدند تا بهترین شرایط برای سنتز هیدروکسی آپاتیت کریستالی تعیین شود. پس از سرد

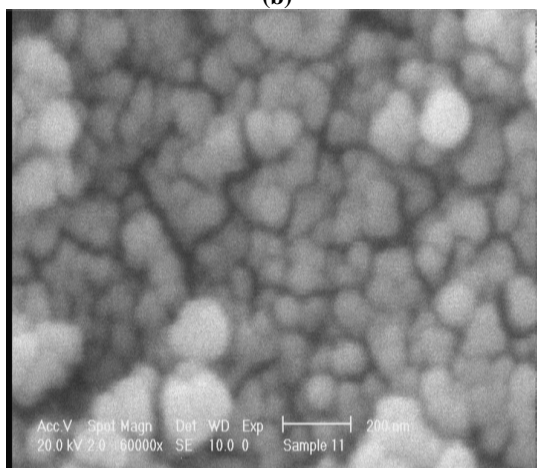
در شکل ۳a-c تصاویر SEM از پودر هیدروکسی آپاتیت که در دمای °C ۱۵۰، pH= ۹/۷ و در طول ۲۴ ساعت تهیه شده در بزرگنمایی‌های مختلف نمایش داده شده است.



(a)



(b)



(c)

شکل ۳: تصاویر SEM از پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال در بزرگنمایی‌های مختلف.

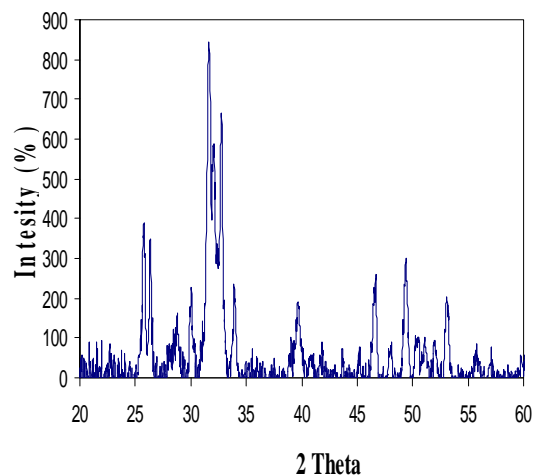
$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

که در آن D اندازه کریستالیت‌ها بر حسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر، B پهناي بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و  $\theta$  زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانه‌های بلوری کمتر از  $0.1 \mu\text{m}$  ( $1000 \text{ \AA}$ ) باشد. اندازه دانه‌های محاسبه شده با کمک رابطه شرر تخمینی خواهد بود. با اعمال نسبت‌های تصحیح مربوط به کرنش و خطای دستگاه می‌توان دقت این روش را بهبود داد [۹-۱۱].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۱- بررسی ویژگی‌های پودر هیدروکسی آپاتیت

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از نمونه‌ای که در دمای °C ۱۵۰ تهیه شده را نشان می‌دهد. پیک‌های مربوط به هیدروکسی آپاتیت در محدوده  $2\theta = 25 - 35^\circ$  کاملاً مشخص شده است. همانطور که در این تصویر ملاحظه می‌شود، حداقل دما برای تهیه هیدروکسی آپاتیت °C ۱۵۰ می‌باشد که جهت افزایش درجه کریستالی، می‌توان دما را افزایش داد. محاسبات Scherrer نشان می‌دهد که اندازه بلورک برای نمونه هیدروکسی آپاتیت که به مدت ۲۴ ساعت حرارت دیده حدوداً ۱۸ nm می‌باشد.



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

در شکل ۴ توزیع اندازه ذرات پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال نمایش داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت 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.

با توجه به تشکیل بلورک‌های هیدروکسی آپاتیت و رشد دانه‌ها با افزایش دما می‌توان گفت که تشکیل هیدروکسی آپاتیت بر اساس پدیده جوانه‌زنی و رشد صورت گرفته است.

مکانیزم‌های جوانه‌زنی هیدروکسی آپاتیت در فرآیند رسوب‌گیری از محلول واضح و شناخته شده نمی‌باشد. لیکن فرآیند رشد کریستالیت‌ها بر اساس دیفوزیون مولکولی و یا تجمع و پیوستن بلورک‌های اولیه به همدیگر، با افزایش دما می‌باشد. توزیع ذرات در دو محدوده نانومتری و میکرومتری است که به معنی آگلومره شدن بخشی از پودر است. بنابراین، توزیع اندازه ذرات را به سادگی نمی‌توان در شرایط هیدروترمال کنترل کرد. البته، همانطور که در تصاویر SEM نیز تنها بخش کوچکی از پودر به صورت آگلومره در آمده است و قسمت اعظم پودر در محدوده اندازه ذرات بین ۲۰۰ - ۴۰۰ nm قرار دارد.

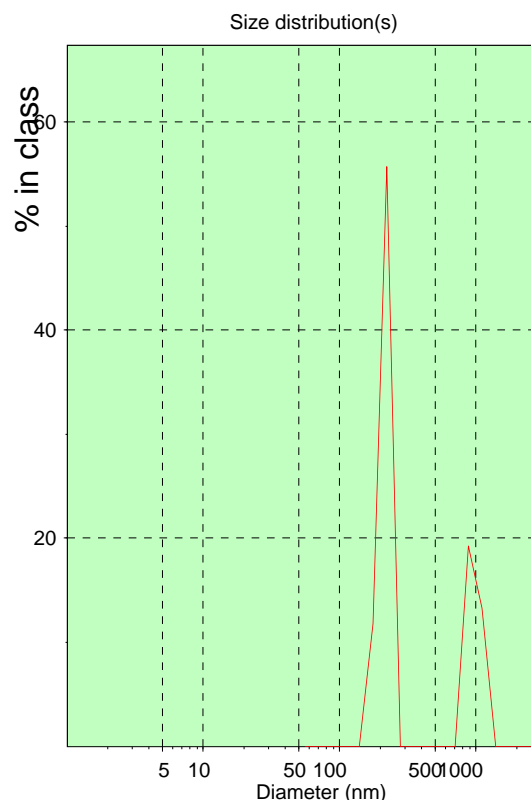
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، نانو پودرهای هیدروکسی آپاتیت با استفاده از فرآیند هیدروترمال سنتز شده است. نتایج نشان می‌دهد که جهت تشکیل ساختار هیدروکسی آپاتیت به حداقل دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد نیاز است. افزایش زمان و دما موجب کاهش اندازه بلورک‌ها و درجه بلوریت پودرهای هیدروکسی آپاتیت می‌گردد.

همچنین، نتایج زتاسایزر و نیز تصاویر SEM نشان داده که بخشی از پودرها به صورت آگلومره در آمده است. این پودرها به دلیل مورفولوژی مناسبی که دارند می‌توانند در نانوکامپوزیت‌ها به عنوان فاز تقویت‌کننده به کار روند. علاوه بر آن به دلیل مشابهت با بخش مینرالی استخوان و دندان می‌توانند محرک استخوان‌سازی جهت ترمیم استخوان و دندان به کار روند.

همانطور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، پودر تهیه شده دارای ذراتی در ابعاد نانومتری است ( $10 \pm 80$  nm). اندازه ذرات تقریباً به صورت یکنواخت می‌باشند و تنها 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.

در این تصاویر مشاهده می‌شود که کریستال‌ها به شکل کروی هستند که در بعضی نقاط به صورت آگلومره در آمده‌اند. پراکندگی ذرات به صورت یکنواخت می‌باشد. همانطور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، اندازه ذرات، در حد نانومتری می‌باشند. آگلومره‌های تشکیل شده در این نمونه‌ها، از نوع آگلومره نرم (soft agglomeration) می‌باشند، بنابراین به راحتی می‌توانند از یکدیگر جدا شوند و باعث چسبندگی آن شوند. افزایش میزان چسبندگی پودر سنتز شده آن را جهت کاربردهای پزشکی بیشتر مهیا می‌کند.



شکل ۴: تصاویر زتاسایزر از پودر هیدروکسی آپاتیت تهیه شده به روش هیدروترمال.

[7] P. Siriphannon, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 2002, 511.

[8] X.Y. Liu, C.X. Ding, Z.Y. Wang, *Biomaterials*, **22**, 2001, 2007.

[۹] فرهاد گلستانی فرد، محمدعلی بهره‌ور، اسماعیل صلاحی، "روشهای شناسایی و آنالیز مواد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۶، ص ۹۵-۸۷.

[10] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Second Edition, Edited by Morris Cohen, Addison-Wesley, publishing, San Diego, 1977.

[۱۱] حسین آشوری، "پسور شناسی"، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۷۹، ص ۲۸-۲۶.

## مراجع

[1] B. Ben-Nissan, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **7**, 2003, 283.

[2] M. Oswald, V. Hessel, *Thin Solid Films*, **283**, 1999, 283.

[3] A. Beganskienė, O. Dudko, R. Sirutkaitis, R. Giraitis, *Materials Science*, **9**, 2003, 383.

[4] H.B. Wen, J. van den Brink, J.R. de Wijn, F.Z. Cui, K. de Groot, *Journal of Crystal Growth*, **186**, 1998, 616.

[5] P.N. De Aza, F. Guitian, *J. Microsc.*, **182**, 1996, 24.

[6] G. Bezzi, G. Celotti, E. Landi, T.M.G. La Torretta, I. Sopyan, *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 2003, 816.