



Journal Home Page: [www.jmatpro.ir](http://www.jmatpro.ir)

## Novel Sol–Gel Synthesis and Characterization of Nanostructured Hydroxyapatite Powder

Mohammad reza Foroughi<sup>1\*</sup>, Saeed Karbasi<sup>2</sup>, Mir Abdollah Seyed Sajadi<sup>3</sup>

1- Department of Materials Engineering, Islamic Azad University, Najafabad Branch

2- Medical Physics and Biomedical Engineering Group, School of Medicine, Esfahan University of Medical Science

3- Department of Chemistry, Sciences and Research Campus

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 6 Mar. 2010

Accepted 15 May 2010

#### Keywords:

Hydroxyapatite

Sol–Gel

Nanocrystalline Powder

FT-IR

### ABSTRACT

Nanocrystalline powders of hydroxyapatite (HA) were prepared from  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  using a simple sol–gel approach. The resultant gel precursors obtained based on the concentration of the starting solutions were either transparent or translucent. Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) results combined with the X-ray diffraction (XRD) indicated the presence of amorphous HA in the as-dried gel precursor. X-ray patterns collected on the powder after heat-treatment at 900 °C for 12 h in air exhibited single phase of HA. Scanning electron microscopy (SEM) showed that nanocrystalline (50 nm) HA particles have obtained in the powder after heat treatment at 900°C.

\*Corresponding author: Mohammad reza Foroughi, [foroughi.mr@gmail.com](mailto:foroughi.mr@gmail.com)

Journal Home Page: [www.jmatpro.ir](http://www.jmatpro.ir)

## ستز و مشخصه‌یابی نانوپودر هیدروکسی‌آپاتیت به روش نوین سل-ژل

محمدرضا فروغی<sup>۱\*</sup>، سعید کرباسی<sup>۲</sup>، میرعبدا... سیدسجادی<sup>۳</sup>

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد

۲- گروه فیزیک و مهندسی پزشکی دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان

۳- دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات تهران

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>تاریخ دریافت: ۸۸/۱۲/۱۵</p> <p>تاریخ پذیرش: ۸۹/۲/۲۵</p> <p>واژگان کلیدی:</p> <p>هیدروکسی‌آپاتیت</p> <p>سل-ژل</p> <p>پودر نانوکریستال</p> <p>FT-IR</p>	<p>در این تحقیق پودر نانوکریستال هیدروکسی‌آپاتیت از ترکیب نیترات کلسیم و پنتوکسیدفسفر به روش سل-ژل تهیه شد. ژل حاصل از این روش به دو صورت حلال شفاف و نیمه‌شفاف بدست آمد. نتایجی که از آنالیز FT-IR و XRD بدست آمد، نشان داد که پودر تولید شده، هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد. عدم نیاز به الکوکسید در این روش باعث تمایز با روش‌های دیگر تهیه هیدروکسی‌آپاتیت به روش سل-ژل شده است. الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که بعد از فرآیند عملیات حرارتی در <math>900^{\circ}\text{C}</math> به مدت ۱۲ ساعت در معرض هوا، تکفاز هیدروکسی‌آپاتیت ظاهر می‌شود. تصاویر SEM نشان داد که بعد از فرآیند عملیات حرارتی در <math>900^{\circ}\text{C}</math>، نانوکریستالهای هیدروکسی‌آپاتیت به ابعاد ۵۰ نانومتر حاصل شده است.</p>

✉عهده دار مکاتبات: محمدرضا فروغی، [foroughi.mr@gmail.com](mailto:foroughi.mr@gmail.com)

## ۱- مقدمه

بهبود استخوان و پیوند پوشش‌ها با استخوان است که باعث شده در زیست‌فناوری و پزشکی کاربرد وسیعی داشته باشد [۱۲ و ۱۳ و ۱۴]. علاوه بر مزایای فوق این روش دارای معایبی از جمله گرانی و کمیابی پیشماده الکوکسیدی است که نیاز به چند مرحله انحلال قبل از مرحله عملیات حرارتی برای اطمینان از حل شدن کامل دارد [۱۵-۱۷].

در این تحقیق، از یک روش بسیار ساده برای تهیه سل بدون نیاز به الکوکسید استفاده شده است که در روش‌های دیگر سل-ژل مورد احتیاج بود. این باعث شده که این روش بسیار ارزان و مقرون به صرفه باشد. از همه مهمتر، شکل‌پذیری ژل نیاز به مراحل برگشتی ندارد.

## ۲- رویه آزمایشگاهی

در شکل ۱ شماتیکی از روش کار فرآیند سل-ژل برای سنتز هیدروکسی‌آپاتیت نشان داده شده است. در تحقیق حاضر از نیترات کلسیم  $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$  (۰/۰۱ مول، کمپانی ACROS، ۹۹٪) و پنتوکسید فسفر  $(P_2O_5)$  (۰/۰۰۳ مول، کمپانی ACROS، ۹۹٪) با نسبت مولی ۱۰:۳ استفاده شد که این نسبت (Ca/P) به صورت استوکیومتری مربوط به هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد. در ادامه مخلوط تهیه شده به ترتیب به مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌لیتر اتیل‌الکل (کمپانی AAper, Shelbyville) با خلوص ۱۹۰) به عنوان حلال اضافه گردید. مخلوط نیترات کلسیم و پنتوکسید فسفر که به حلال اضافه می‌شود به عنوان پیش‌ماده نقش بسیار مهمی دارد؛ چرا که باعث ته‌نشین شدن ماده می‌شود. برای آماده کردن محلول، پیش‌ماده تغییر شکل یافته را به آرامی به حلال اضافه کرده و بعد از حداقل ۳۰ دقیقه و حداکثر ۲ ساعت، ژل بدست می‌آید. سپس ژل در درجه حرارت  $120^{\circ}C$  در آن

مطالعات نشان می‌دهد که هیدروکسی‌آپاتیت (HA) به دلیل ترکیب شیمیایی و ساختار مشابه استخوان طبیعی، از فسفات کلسیم تشکیل شده و می‌تواند به عنوان جایگزین استخوان استفاده شود [۱]. بعلاوه، فسفات غیرآلی در کاربردهای پزشکی به صورت پودر، کامپوزیت و پوشش بر روی قطعات مصنوعی در بدن بکار می‌رود [۱ و ۲]. همچنین این ماده کاربرد غیرپزشکی هم دارد؛ برای مثال در کروماتوگرافی ستونی، سنسورهای گازی، کاتالیست‌ها و غیره به کار برده می‌شود [۳ و ۴]. از این رو محققان سعی دارند به سمتی حرکت کنند که خواص دیگر مانند زیست‌فعالی، استحکام مکانیکی و انحلال‌پذیری را بوسیله کنترل مورفولوژی و اندازه دانه هیدروکسی‌آپاتیت مورد ارزیابی قرار دهند.

بعضی از روش‌های سنتز متفاوت گزارش شده برای تهیه هیدروکسی‌آپاتیت عبارتند از: رسوب‌دهی در آب [۵]، روش شیمیایی سل-ژل [۶]، آلیاژسازی مکانیکی و روش مکانوشیمیایی [۷]. از بین روش‌های ذکر شده، اخیراً روش سل-ژل مورد توجه بیشتری قرار گرفته است [۱۱ و ۱۲-۱۵]. زیرا ماندگاری زیاد محصولی که از این روش بدست می‌آید جزء مزایای آن است که باعث شده در تولید شیشه، شیشه سرامیک و پودرهای سرامیکی مورد توجه قرار گیرد. در روش سل-ژل رویکردهای متعددی بکار گرفته می‌شود که برخی از آنها عبارتند از: مخلوط همگن مولکولی، درجه حرارت فرآوری پایین، قابلیت تولید نانوذرات و مقدار زیادی انعطاف‌پذیری در تولید پودرهای نانوکریستال، جامد آمورف یکپارچه توده‌ای و لایه نازک [۱۰-۸]. پوشش هیدروکسی‌آپاتیت تهیه شده به روش سل-ژل دارای مزایای بسیاری از جمله تبدیل و تغییر ویژگی‌های سطح فلز و سرعت بخشیدن به درمان و

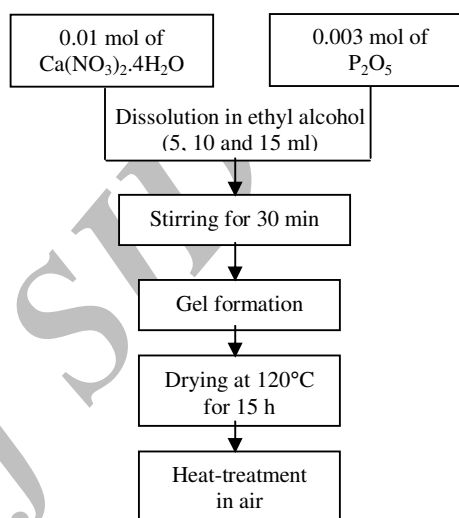
با تابش  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج (Å)  $X'$ pert Pro-Philips و مجهز به دکتور Si (X'celerator) انجام شد. ولتاژ و شدت پراش سنج  $45\text{kV}$  و  $40\text{mA}$  در محدوده  $(2\theta=20-50^\circ)$  و اندازه گام  $0.03^\circ$  و پرتو دهی  $50^\circ$  ثانیه بود. همچنین مورفولوژی پودر هیدروکسی آپاتیت بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Philips-XL30 مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج نشان می‌دهد واکنش نیترات کلسیم با  $\text{P}_2\text{O}_5$  در الکل باعث شکل‌گیری ژل به دو صورت شفاف و نیمه‌شفاف می‌شود. نتایج اولیه نشان داد که وجود اتیل‌الکل با خلوص  $190^\circ$  برای تولید ژل و مقدار کمی آب برای تهیه محلول اتیل‌الکل و نیترات کلسیم  $0.67$  مولار لازم است. استفاده از الکل با خلوص  $200^\circ$  باعث بوجود آمدن یک حلال تیره شد.

نتایج آنالیز حرارتی DTA/TGA پیش‌ماده خشک شده به شکل حلال نیترات کلسیم  $0.67$  مولار در شکل ۲ نشان داده شده است. در این شکل در منحنی کاهش وزن حاصل از TGA دو مرحله دیده می‌شود: نخست از دمای  $160^\circ\text{C}$  تا  $260^\circ\text{C}$  که مربوط به خشک شدن آب کریستال پودر و دوم از  $440^\circ\text{C}$  تا  $540^\circ\text{C}$  که مربوط به خشک شدن کامل پودر است. همچنین در منحنی حاصل از DTA دو فرورفتگی به ترتیب در دماهای حدود  $200^\circ\text{C}$  و  $440^\circ\text{C}$  دیده می‌شود که نشان دهنده گرماگیر بودن واکنش بوده و تقریباً با محدوده‌های دمایی فوق‌الذکر تطابق دارد.

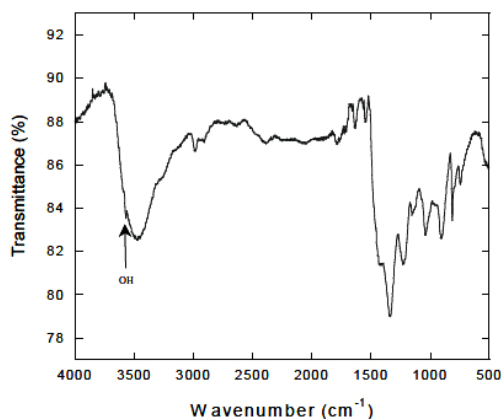
خشک شده و ماده حاصله به مدت  $15$  ساعت در هوا نگه داشته می‌شود تا ژل بصورت کامل خشک شود. بعد از آن، این ماده تحت عملیات حرارتی در  $900^\circ\text{C}$  به مدت  $12$  ساعت قرار می‌گیرد.



شکل ۱- شماتیک از روش کار فرآیند سل-ژل برای سنتز هیدروکسی آپاتیت

Fig. 1. Schematic flow chart showing the sol-gel procedure followed for synthesizing HA.

به منظور مطالعه فاز نهایی و تشکیل کریستال هیدروکسی آپاتیت، با استفاده از دستگاه DTA/TGA مدل SDT 2960 با نرخ گرم کردن  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، پودر خشک شده مورد تجزیه حرارتی قرار گرفت که در طی آن واکنش‌های اتفاق افتاده (گرمازا یا گرماگیر) در حین فرآیند نشان داده شد. آنالیز پودر ژل خشک شده بوسیله طیف مادون قرمز در محدوده  $400-4000\text{cm}^{-1}$  با استفاده از دستگاه FT-IR 5000 از تکنیک KBr گلوله‌ای صورت گرفت. آنالیز فازی پودر هیدروکسی آپاتیت پس از سنتز بوسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل

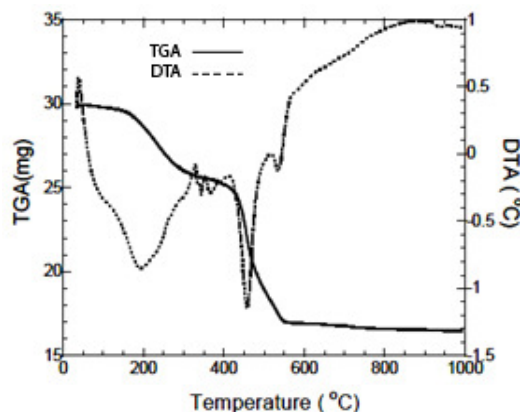


شکل ۳- طیف FT-IR پیش ماده خشک شده به شکل حلال نیترات کلسیم ۰/۶۷ مولار در محدوده عدد موج  $4000-400\text{cm}^{-1}$

**Fig. 3.** FT-IR spectrum collected on the as-dried precursor obtained from 0.67M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solution in the wavenumber range of  $4000-400\text{cm}^{-1}$ .

هیدرولیز صورت می گیرد [۱۲]. باید توجه کرد که در تشکیل ژل حضور هیدروکسیل-الکوکسید فسفر بخودی خود کافی نیست و شکل گیری ژل به خاطر نقش مهم نیترات کلسیم می باشد. نیترات کلسیم، از نمک الکوکسی نیترات که در واکنش پلیمریزاسیون شرکت می کند و اندکی پیش ماده فسفات که از مرحله هیدرولیز باقی می ماند، بدست می آید. پیش از آن که همه نیترات-کلسیم ها به الکوکسی نیترات تبدیل شوند، نمک کریستال به صورت ژل آشکار می شود.

طیف FT-IR مربوط به ژل در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک اصلی در عدد موج  $3573\text{cm}^{-1}$  مربوط به باند خمشی هیدروکسیل (-OH) در پیش ماده ژل خشک شده می باشد [۴]. پیک ها در اعداد موج ۸۱۲، ۱۰۴۱ و  $2995\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{PO}_4^{3-}$  و در عدد موج  $1232\text{cm}^{-1}$  مربوط به گروه -OEt می باشد [۱۴]. پیک ها در  $1346\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{CH}_3$  در اتیل الکل و پیک های

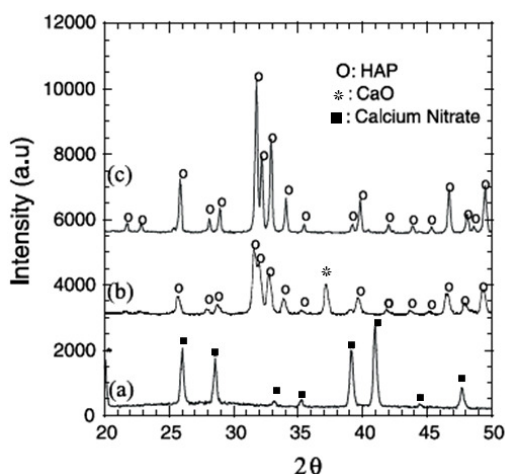


شکل ۲- آنالیز حرارتی DTA/TGA پیش ماده خشک شده به شکل حلال نیترات کلسیم ۰/۶۷ مولار

**Fig. 2.** Thermo-gravimetric analysis and differential thermal analysis of the as-dried precursor obtained from 0.67 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solution

کاهش وزن اولیه کریستال مربوط به حذف گروه های ترکیبی -OH و -OEt در پیش ماده است که به صورت واکنش گرماگیر در دمای حدود  $200^\circ\text{C}$  اتفاق افتاده و منطبق با فرورفتگی اول در نمودار DTA می باشد. مرحله بعدی، با یک واکنش گرماگیر در درجه حرارت حدود  $425^\circ\text{C}$  ادامه می یابد و باعث حذف گروه های نیترات ( $-\text{NO}_3$ ) می شود که مربوط به الکوکسی نیترات در پیش ماده می باشد. بعد از فرورفتگی اول در نمودار DTA یک پیک نسبتاً کوتاه در نمودار در دمای  $325^\circ\text{C}$  دیده می شود که نشان دهنده واکنش گرمازا و مربوط به متبلور شدن HA می باشد. HA تشکیل شده پس از عبور از فرورفتگی دوم به صورت فاز پایدار تشکیل می شود که این اتفاق در بالای دمای  $550^\circ\text{C}$  به صورت یک پیک کوتاه گرمازا دیده می شود [۱۷-۱۹].

مشخص شده است که واکنش  $\text{P}_2\text{O}_5$  با الکل،  $\text{P}(\text{O})(\text{OR})_3$  الکوکسید تولید می کند که سپس با آزادسازی آب، واکنش



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس نشان داده شده برای (a) پیش ماده خشک شده؛ پودر بدست آمده بعد از عملیات حرارتی در هوا برای مدت ۱۲ ساعت در (b)  $600^{\circ}\text{C}$  و (c)  $900^{\circ}\text{C}$

**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns observed for the (a) as-dried precursor, and the powders obtained after heat-treatment in air for 12 h each at (b)  $600^{\circ}\text{C}$ , and (c)  $900^{\circ}\text{C}$ .

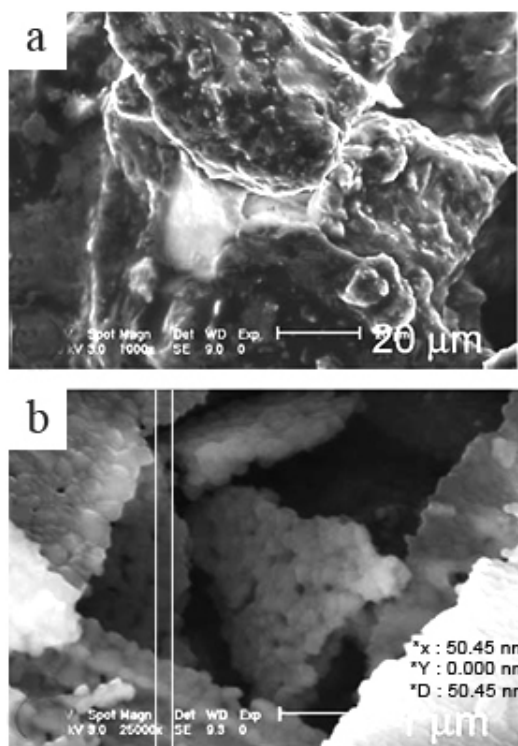
در شکل ۵ تصویر SEM پیش ماده ژل خشک شده (a) و پودر بدست آمده بعد از عملیات حرارتی در  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت در هوا (b) نشان داده شده است. در شکل ۵a پودرهای HA حاصل از ژل خشک دیده می شود که در اثر عملیات خشک شدن به حالت کلوخه ای در آمده است. دو خط روشن نشان داده شده در این تصویر در واقع اندازه یک ذره پودر را که در حدود  $50\text{nm}$  است نشان می دهد. در شکل ۵b مورفولوژی پودر بدست آمده بعد از عملیات حرارتی نشان داده شده و حالت تبلور یافته آن بخوبی مشخص است.

نتایج حاصل از این تحقیق نشان می دهد که فرآیند سل-ژل و به دنبال آن عملیات حرارتی می تواند ذرات نانو ساختار HA تولید کند. گزارش شده که بدست آوردن

$910$  و  $746\text{cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{NO}_3$ -می باشد [۲۰-۲۱]. جذب در  $3485$  و  $1641\text{cm}^{-1}$  مربوط به آب درون پیش ماده می باشد [۴]. لذا از مجموع طیف IR وجود HA در دیواره نیترات کلسیم پیش ماده خشک شده استنباط می شود.

تحول فازی در پیش ماده خشک شده و پودر حاصل از آن پس از عملیات حرارتی در  $600$  و  $900^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت در هوای ساکن، بوسیله دستگاه XRD مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می شود که فاز HA در حالت ژل خشکیده یافت نمی شود (۴a) و تمام پیک های نشان داده شده در این حالت مربوط به نیترات کلسیم حاصل از واکنش ناقص بین نیترات کلسیم و  $\text{PO}(\text{OEt})_{3-x}(\text{OH})_x$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) می باشد. لذا می توان نتیجه گرفت HA بدست آمده حالت

آمورف دارد. لیکن همانگونه که در نمودار DTA شکل ۲ مشاهده شد، با عبور از  $550^{\circ}\text{C}$ ، HA بلورین به تدریج تشکیل می شود که پیک های آن در نمودار شکل ۴b پس از عملیات حرارتی در  $600^{\circ}\text{C}$  ظاهر می شود. علاوه بر این، در همین نمودار پیک مربوط به فاز CaO نیز مشاهده می شود که در حقیقت باقیمانده واکنش تجزیه نیترات-کلسیم از مرحله پیشین است. نمودار XRD شکل ۴c نشان می دهد که عملیات حرارتی در  $900^{\circ}\text{C}$  باعث افزایش شدت پیک های HA و حذف پیک CaO شده است. تقویت شدت پیک های HA را می توان به تکمیل شدن فرایند تبلور آن نسبت داد. در مقابل، حذف پیک CaO می تواند ناشی از استوکیومتری شدن آن با نسبت  $\text{Ca/P}=1/67$  و تبدیل آن به HA باشد. بنابراین می توان گفت که عملیات حرارتی در  $900^{\circ}\text{C}$ ، منجر به تشکیل تک فاز HA می گردد.



شکل ۵- تصویر SEM، (a) پیش ماده خشک شده و (b) پودر هیدروکسی آپاتیت تولید شده بعد از عملیات حرارتی در هوا برای مدت ۱۲ ساعت در ۹۰۰°C

**Fig. 5.** SEM micrographs of: a) the as-dried precursor and b) HAP powder obtained after heat-treatment in air for 12 h at 900°C.

#### مراجع

[1] Weng. W, Shen. G, Han. G, Mater, J. "Low temperature preparation of hydroxyapatite coatings on titanium alloy by a sol-gel route", Sci. Lett, Vol. 19, 2000, pp. 2187.

[2] Cheng. K, Weng.W, Han. G, Du. P, Shen. G, Yang. J, Ferreira. J.M.F, "The effect of triethanolamine on the formation of sol-gel derived fluoroapatite/hydroxyapatite solid solution", Materials Chemistry and Physics, Vol. 78, Issue 3, 2003, pp. 767-771.

یک ژل نیمه شفاف در فرایند سل-ژل چسبندگی بهتری بین HA و کاشتیهای پزشکی ایجاد می کند [۱۰]. شفاف یا نیمه شفاف بودن ژل بدست آمده، به غلظت ذرات نیترات موجود در محلول بستگی دارد. محلول نیمه شفاف در غلظتهای بالای نیترات بدست می آید. لذا این روش می تواند برای پوشش دهی HA بر روی زیرلایه هایی که کاربرد پزشکی دارند، مورد استفاده قرار گیرد.

#### ۴- نتیجه گیری

نانوپودر تک فاز HA از ترکیب نیترات کلسیم و  $P_2O_5$  به روش فرایند سل-ژل تهیه شد. نتایج بدست آمده از طیف FT-IR نشان دهنده وجود HA در پیش ماده بود. فاز بلورین HA بوسیله عملیات حرارتی در ۹۰۰°C برای مدت ۱۲ ساعت در هوا بدست آمد. اندازه ذرات پودر بدست آمده بعد از عملیات حرارتی حدود ۵۰nm می باشد. توانایی تولید نانو ساختار تک فاز HA با فرایند سل-ژل، نشان داد که می توان آن را به عنوان پوشش بر روی زیرلایه های مختلف بکار برد. وجه تمایز روش استفاده شده در این تحقیق با دیگر روش های سنتز HA به روش سل-ژل، حذف الکوکسید و کاهش هزینه و آلودگی می باشد.

#### قدردانی

بر خود واجب می دانم که از جناب آقای دکتر مناجاتی زاده عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد که مرا در ویرایش این تحقیق یاری رساندند، کمال تشکر را داشته باشم.

- gel preparation of apatite films" *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 77, Issue 2, 2003, pp. 578-582.
- [12] Weng. W, Baptista. J. L, " A new synthesis of hydroxyapatite", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 17, Issue 9, 1997, pp. 1151-1156.
- [13] Jarcho. M, Bolen. C.H, Doremus. R.H, "Hydroxyapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form", *J. Mater. Sci.*, Vol.11, 1976, pp. 2027-2035.
- [14] Masuda. Y, Matubara. K, and Sakka. S, "Synthesis of Hydroxyapatite from Metal Alkoxides through Sol-Gel Technique," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol.98, 1990, pp. 1255-66.
- [15] Toriyama. M, Ravaglioli. A, Krajewski. A, Celotti. G, Piancastelli. A, " Synthesis of hydroxyapatite-based powders by mechanochemical method and their sintering", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 16, Issue 4, 1996, pp. 429-436.
- [16] Pavel Shuk, Wojciech L. Suchanek, Tian Hao, Eric Gulliver, " Mechanochemical hydrothermal preparation of crystalline hydroxyapatite powder at room temperature", *Bio-Med. Mater.Eng.* Vol. 4, 2001, p. 357.
- [17] Brinker. C. J, Scherer. G. W, **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**, **Academic Press, Boston, Mass, USA, 1990.**
- [18] Wen. C.E., Xu. W, Hu. W.Y., Hodgson. P.D., "Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications", *Acta Biomaterialia*, Vol. 3, Issue 3, 2007, pp. 403-410.
- [19] Liu D.M., Troczynski T., Wenjea J. Tseng, " Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development", *Biomaterials*, Vol. 22, Issue 13, 2001, pp. 1721-1730.
- [20] Liu D.M., Quanzu Y., Troczynski T., "Sol-gel hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates", *Biomaterials*, Vol. 23, Issue 3, 2002, pp. 691-698.
- [3] Riman. R.E., Suchanek. W.L, Byraopa. K, Chen. C-W, Shuk. P, Oakes. C.S, "Solution synthesis of hydroxyapatite designer particulates", *Solid State Ionics*, Vol. 151, Issues 1-4, 2002, pp. 393-402.
- [4] Huang. L-Y, Xu. K-W, Lu. J, "Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite powder via sol-gel method", *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, Vol. 11, 2000, pp. 667.
- [5] Sam Zhang, Zeng Xianting, Wang Yongsheng, Cheng Kui, Weng Wenjian, " Adhesion strength of sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite coatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, Issues 22-23, 2006, pp. 6350-6354.
- [6] Weng. W., Han. G, Du. P, Shen. G, "Sol-gel Preparation and Preliminary in vitro Evaluation of Fluorapatite / Hydroxyapatite Solid Solution Films", *Materials Chemistry and Physics*, 2002, pp. 92.
- [7] Choi. D, Marra. K, Kumta. P.N, "Preparation and in vitro characterization of scaffolds of poly(L-lactic acid) containing bioactive glass ceramic nanoparticles", *Journal of Materials Research*, Vol. 36, 2008, pp. 1297-1306.
- [8] Weng Wenjian, J. L. Baptista, " Alkoxide route for preparing hydroxyapatite and its coatings", *Biomaterials*, Vol. 19, Issues 1-3, 1998., pp. 125-131.
- [9] Kui Cheng, Gaorong Han, Wenjian Weng, Haibo Qu, Piyi Du, Ge Shen, Juan Yang, J. M. F. Ferreira, " Sol-gel derived fluoridated hydroxyapatite films", *Materials Research Bulletin*, Vol. 38, Issue 1, 2003, pp. 89-97.
- [10] Wenjian Weng, a, Sam Zhangb, Kui Chenga, Haibo Qua, Piyi Dua, Ge Shena, Jun Yuana, " Sol-gel preparation of bioactive apatite films", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 51, 2003, pp. 292-296.
- [11] Wenjian Weng, Gaorong Han, Piyi Du, Ge Shen, " The effect of citric acid addition on sol-



[21] Il-seok Kim and Prashant N. Kumta, "Hydrazide sol-gel process: A novel approach, for synthesizing nanostructured titanium nitride", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 98, Issue 2, 2003, pp. 123-134.

Archive of SID