

بررسی تاثیر پارامترهای فرایند سل - ژل بر خلوص فازی هیدروکسی آپاتیت سنتز شده

The effects of sol-gel process parameters on the phase purity of hydroxyapatite

بهزاد چهکندی*^۱ و محمد چهکندی^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

دریافت مقاله اسفند ۱۳۸۸، بازبینی مقاله فروردین ۱۳۸۹، پذیرش مقاله فروردین ۱۳۸۹

چکیده: یک روش به نسبت ساده برای سنتز خالص و پایدار بلورهای هیدروکسی آپاتیت در دمای پایین به وسیله ی فرایند سل- ژل معرفی شده است. در این پژوهش خلوص فازی HA سنتز شده به وسیله ی روش سل - ژل از کلسیم نیترات چهارآبه و تری اتیل فسفات به ترتیب به عنوان پیش مواد حاوی کلسیم و فسفات مورد کاوش قرار گرفت. برای تعدادی از نمونه ها، در ابتدا سل فسفر به مدت ۲۴ ساعت به وسیله ی آب مقطر آب کافت شد. تاثیر پارامترهای فرایند سل - ژل شامل دمای محلول مخلوط شده، زمان ماند (aging) و عملیات حرارتی بر تکامل فاز آپاتیت به طور سیستماتیک و همزمان مطالعه شد. این بررسی همزمان و سیستماتیک پارامترهای فرایند سل - ژل وجه برتری کار انجام شده در مقایسه با کار دیگران است. روش های طیف سنجی زیر قرمز (IR)، پراش پرتو X، عملیات حرارتی (DTA) و آنالیز عنصری به وسیله ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی تکامل ساختاری در طول سنتز HA به کار رفتند. افزایش زمان ماند باعث کاهش ناخالصی کلسیم اکسید (CaO) شد. همچنین، افزایش دمای محلول واکنش تا ۸۰°C اثر مثبت بر حذف فازهای ناخالصی گذاشت. با افزایش دمای کلسینه کردن به بیش از ۶۰۰°C فازهای ناخالصی کلسیم فسفات ناپدید شدند. میکروگراف های SEM نشانگر ساختار به شدت به هم چسبیده شده در مقیاس نانو برای پودرهای کلسینه شده نمونه ها است.

واژه های کلیدی: هیدروکسی آپاتیت؛ سل - ژل؛ ماند؛ تکامل ساختاری؛ دمای سل

مقدمه

طراحی شده برای ترمیم و بازسازی بخش های بیمار یا آسیب دیده بدن است [۱]. سرامیک های به کار رفته برای این هدف، بیوسرامیک نامیده می شوند.

هیدروکسی آپاتیت سنتزی طی چند دهه گذشته به دلیل شباهت شیمیایی و بیولوژیکی به فاز معدنی استخوان های آدمی به عنوان یکی از مهم ترین مواد جانشین استخوان

بیماری ها و نقایص بافت، به ویژه بیماری های استخوان موقعیت بحرانی ویژه ای است که به طور مستقیم بر کیفیت زندگی مبتلایان تاثیر گذار است. طی نیم قرن سال گذشته انقلابی در استفاده از سرامیک ها جهت بهبود کیفیت زندگی این مبتلایان به وقوع پیوست. این انقلاب، استفاده خلاقانه از سرامیک های به طور ویژه

در حلال اتانول مطلق تهیه و به محلول ۳ M آبی از $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (۶۷/۱)، H_2O (۴/۶)، قطره قطره با سرعت تقریبی 6 ml min^{-1} افزوده شد (۶۷/۱). شمای مرحله‌های سنتز در شکل ۱ آمده است. محلول مخلوط شده حاصل به طور مداوم به مدت ۶۰ دقیقه در دماهای متفاوت (جدول ۱) هم زده شد. اطلاعات کامل روش سنتز برای هر نمونه در جدول ۱ داده شده است. پیش ماده فسفر برای نمونه های S۱۱-S۱۳ ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همراه مقدار مشخصی آب مقطر (نسبت مولی آب به فسفر = ۸) در ظرف سیلد شده با پارافیلیم به شدت به هم زده شد. pH محلول نمونه های S۱۱-S۱۳ قبل و در حین مرحله ماند (ag-) ثابت شد. سپس ژل های خشک شده در دمای 50.0°C به مدت ۱۰ دقیقه یا در دمای 60.0°C به مدت ۳۰ دقیقه و یا در دمای 70.0°C به مدت ۲ ساعت با اعمال یک شیب حرارتی ثابت 1°C^{-1} (جدول ۱) کلسینه شد.

جدول ۱ مشخصات مرحله‌های سنتز نمونه ها و مقایسه نسبت ارتفاع پیک های XRD (۲۱۱) HA در مقابل (۲۰۰) CaO برای نمونه های کلسینه شده مربوط

نمونه	دما ($^\circ\text{C}$)	زمان ماند	دمای عملیات حرارتی ($^\circ\text{C}$)	نسبت شدت پیک (HA(۲۱۱)/CaO(۲۰۰))
S۱	۸۰	۲ ساعت	۷۰۰	۰/۴۴۴
S۲	۸۰	۴ ساعت	۷۰۰	۰/۳۸۸
S۳	۸۰	۱۶ ساعت	۷۰۰	۰/۳۲۸
S۴	۸۰	۲۴ ساعت	۷۰۰	۰/۲۸۲
S۵	۸۰	۵ روز	۷۰۰	۰/۲۰۰
S۶	۴۵-۵۰	۲ ساعت	۷۰۰	۰/۴۸۵
S۷	۴۵-۵۰	۴ ساعت	۷۰۰	۰/۴۵۵
S۸	۴۵-۵۰	۱۶ ساعت	۷۰۰	۰/۳۵۹
S۹	۲۰-۲۵	۸ ساعت	۶۰۰	۰/۶۰۶
S۱۰	۲۰-۲۵	۲۴ ساعت	۶۰۰	۰/۵۸۸
S۱۱	۲۰-۲۵	۱ ساعت	۵۰۰	۰/۳۶۶
S۱۲	۲۰-۲۵	۴/۵ ساعت	۵۰۰	۰/۳۶۵
S۱۳	۲۰-۲۵	۲۴ ساعت	۵۰۰	۰/۳۳۳

ارتفاع تمام پیک ها به طور مستقیم از الگوهای XRD با کم کردن ارتفاع قسمت زمینه در دستگاه متریک اندازه گیری شده است.

در ارتوپدی و دندانپزشکی تشخیص داده شده است [۳ و ۴]. به همین دلیل، این ماده معدنی فسفات به طور قابل توجهی برای کاربردهای پزشکی در شکل‌های پودر، کامپوزیت یا حتی پوشش مورد مطالعه قرار گرفته است [۵-۷]. پودرهای HA به دو شکل عمده ی متراکم و متخلخل سنتز شده اند [۲].

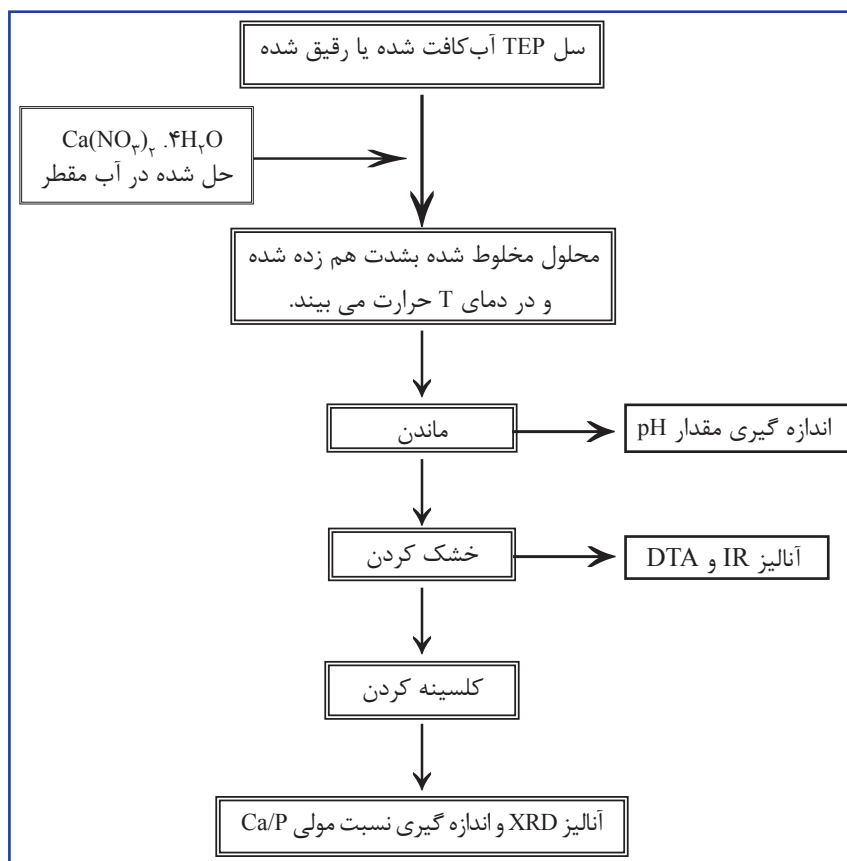
چندین روش سنتز متفاوت برای تهیه HA در نشریه های معتبر گزارش شده اند که شامل ترسیب کلئیدی آبی [۸]، روش سل - ژل [۹-۱۱]، واکنش حالت جامد [۱۲] و روش هیدروترمال [۱۳] است. اخیراً تکنیک سل - ژل به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۴-۱۶] که این به دلیل مزایای ذاتی به خوبی شناخته شده این تکنیک جهت تهیه شیشه، شیشه - سرامیک و پودرهای سرامیک است. این سودمندی ها شامل اختلال مولکولی همگن مواد اولیه، دمای پایین مورد نیاز فرایند در مقایسه با سایر روش های سنتزی، خلوص بالای فرآورده و توانایی تهیه نانو ذره‌ها و فیلم های نازک است. به هر صورت، هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به وسیله تکنیک سل - ژل به دلیل تبلور پایین و وجود یون های کربنات در شبکه بلوری آن بیواکتیویته بالایی در مقایسه با سایر روش ها نشان می دهد [۱۷]. اما، گزارش ها در مورد HA سنتز شده به روش سل - ژل نشان می دهد که سنتز HA همیشه همراه با یک فاز ناخالصی ثانویه ی کلسیم اکسید (CaO) است [۱۸-۲۰]. از آنجایی که CaO یک عامل مضر برای فعالیت زیستی HA است کوشش برای غلبه بر این مشکل جزو پژوهش‌ها مورد علاقه است.

در مطالعه اخیر، ما به بررسی، دستکاری همزمان و کنترل تاثیر پارامترهای اصلی فرایند سل - ژل (دمای محلول، زمان ماند و دمای عملیات حرارتی) بر خلوص فازی HA سنتزی متمرکز شدیم. تری اتیل فسفات و کلسیم نترات چهار آبه به ترتیب به عنوان پیش مواد فسفر و کلسیم به کار رفتند. مدت زمان ناکافی موجب ظاهر شدن فازهای ناخالصی مانند CaO یا CaCO_3 شد.

بخش تجربی

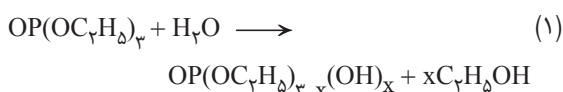
سنتز به روش سل - ژل

محلول ۴ M از تری اتیل فسفات (TEP, Fluka)، $(\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$



شکل ۱ شمای تهیه هیدروکسی آپاتیت به روش سل - ژل

به روش سل - ژل در سال های اخیر استفاده شده اند. در بین آن ها تری اتیل فسفات و تری اتیل فسفیت پیش مواد اصلی هستند [۲۱-۲۳]. فعالیت آب کافت تری اتیل فسفات به نسبت ضعیف است و دما و مدت زمان آب کافت بالاتر (چندین روز) برای تشکیل فاز HA مورد نیاز است [۱۸]. واکنش آب کافت تری اتیل فسفات (TEP) به صورت زیر انجام می شود:



افزایش دمای محلول مخلوط شده و زمان ماند، واکنش ۱ را تسریع می کند. اندازه گیری پیوسته pH محلول نمونه های S11-S13 در طول زمان ماند، کاهش مقدار pH، از ۶ ~ pH در آغاز تا pH > ۴٫۵ بعد از مدت ۴۸ ساعت را نشان می دهد. این نشانگر آزاد شدن H⁺ در

جهت مطالعه ی تکامل فازی و تشکیل HA بلوری، پودرژل های خشک شده در اون با دستگاه آنالیز حرارتی افتراقی (DTA، Net-sch Germany) و طیف سنج زیر قرمز (IR, Buck ۵۰۰, KBr) در گستره ی ۴۰۰-۵۰۰ Cm⁻¹ آنالیز شد. تشخیص فاز ژل های کلسینه شده به وسیله ی پراش سنج پرتو X (XRD) Philips، X'Pert Pro، CuKα، با سرعت اسکن ۱°(۲θ) min⁻¹ در گستره (۲θ) ۲۰-۵۰ انجام شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM ۳۶۰، Oxford-England) برای آنالیز عنصری Ca و P استفاده شد.

بحث و نتیجه گیری

مطالعه و شناسایی محلول مخلوط شده

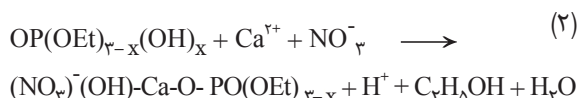
الکوکسیدهای فسفر بارها به عنوان پیش مواد فسفر برای سنتز HA

نوارها در 910 ، 746 و 1445 cm^{-1} مربوط به NO_3^- است [۲۶]. آب در پیش ماده باعث جذب در 3485 و 1641 cm^{-1} می شود [۲۵]. با اینکه نوار جذبی خیلی مشخص نیست، نوار خمشی هیدروکسیل در 3570 cm^{-1} ، که تایید کننده وجود HA در ژل خشک شده است [۲۷]، در طیف قابل تشخیص است. بنابراین، طیف های IR تایید کننده وجود HA آمورف مانند وجود کلسیم نیترات در ژل خشک شده ی نمونه ها در اون هستند.

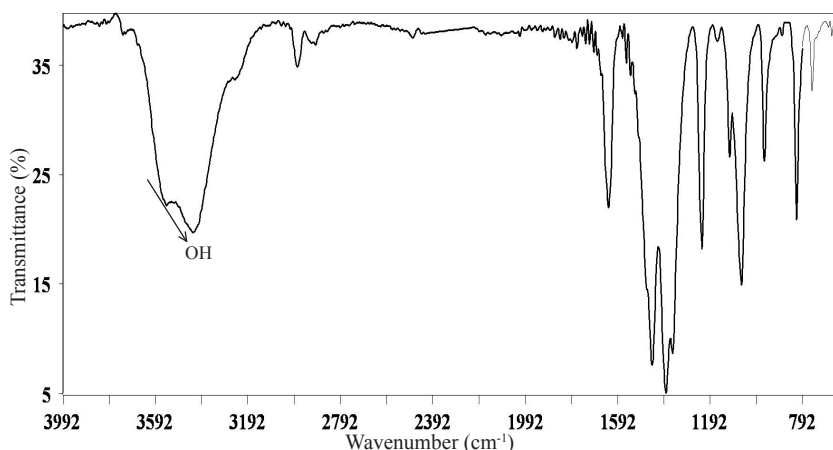
تاثیر پارامترهای فرایند سل-ژل بر خلوص فازی نمونه های کلسینه شده

فرآورده های آب کافت TEP با یون های کلسیم یک کمپلکس محلول ایجاد می کند. از لحاظ ظاهری، محلول های مخلوط شده، بدون زمان ماند، محلولهایی شفاف و بی رنگ اند اما محلول های مانده شده (aged)، محلولهایی شفاف و زرد کم رنگ است، که نشانگر یک محلول همگن حاوی کمپلکس حل شده ی مربوطه است. در این پژوهش، وجود کلسیم اکسید از روی الگوهای XRD پودرهای کلسینه شده HA مشخص است (شکل ۳a، جدول ۱). ستون آخر جدول ۱ نسبت شدت پیک $(211)/\text{CaO}$ (۲۰۰) HA که به وسیله ی یک روش نیمه کمی (در این روش نسبت شدت شدیدترین پیک CaO مربوط به صفحه (200) را به شدت شدیدترین پیک HA مربوط به صفحه (211) اندازه گیری می شود) شکل ۳a (۱) از روی الگوهای XRD به دست آمده است را نشان می دهد.

طی انجام واکنش بسپارش بین کلسیم و پیش ماده آب کافت شده فسفر بر طبق مدل بار جزئی است. H^+ یک گروه ترک کننده خوب است. بعد از پروتونه شدن لیگاند های الکوکسید ($-\text{OR}$) و خروج لیگاند بار دار شده $(-\text{OR})^+$ ، در ادامه گروه های $\text{P}-(\text{OH})$ به دست آمده از آبکافت $\text{P}-(\text{OR})$ با کلسیم واکنش داده تا ساختار آپاتیتی را شکل دهند. از آن جایی که کلسیم نیترات در آب حل شده است، واکنش می تواند به صورت زیر انجام شود:



طبق مدل بار جزئی، به دلیل کاهش میزان باردار شدن لیگاندهای هیدروکسیل، بسپارش فسفات به درجه مشخصی از بسپارش محدود می شود. بسپارش وقتی بار جزئی گروه های هیدروکسیل به صفر یا مقدارهای مثبت می رسد متوقف می شود. بعد از انجام بسپارش، حرارت دادن باعث خروج حلال ها ضمن تسریع حذف آب به وسیله ی حرارت [۲۴] یا بسپارش/تراکم [۱۱] بین اجزاء موجود در محلول شده، منجر به تشکیل بیشتر پیوند های $(-\text{Ca}-\text{O}-\text{P}-)$ در ژل خشک شده می شود. طیف های IR برای ژل خشک شده ی نمونه ها (برای مثال برای نمونه S5، شکل ۲) اثبات می کند که آبکافت پیش ماده فسفر کامل انجام نمی شود. نوارها در 812 ، 1041 و 2995 cm^{-1} به ترتیب مربوط به گروه های PO_4^{3-} و OEt است [۱۱، ۲۵]. نوار در 1370 cm^{-1} مربوط به CH_3 (خمشی) در اتیل الکل و



شکل ۲ طیف IR ژل خشک شده نمونه S5 در گستره $500-4000 \text{ cm}^{-1}$

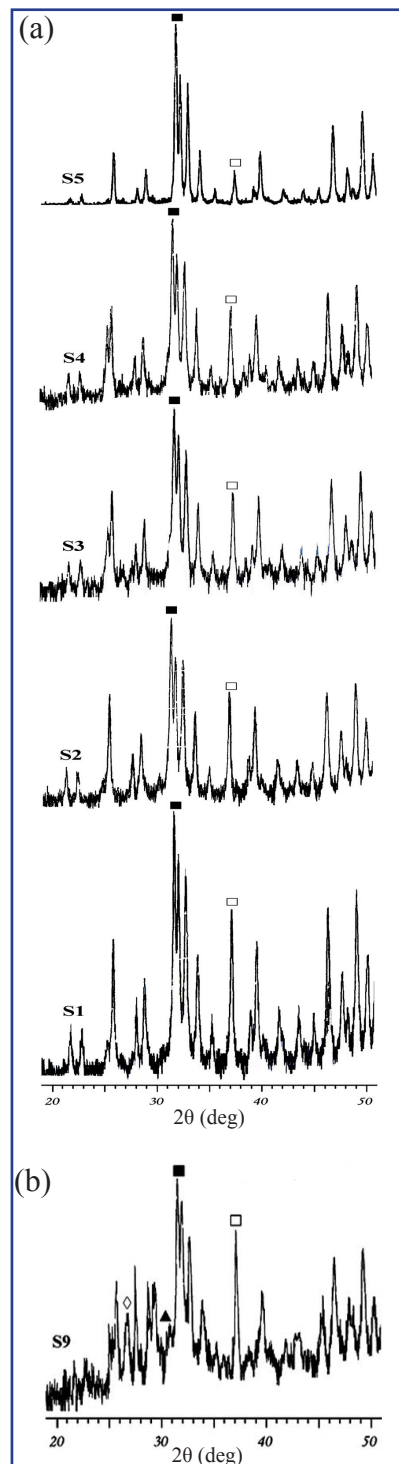
این مقادارها تاثیر پارامترهای فرایند سل - ژل شامل دمای محلول مخلوط شده، مدت زمان ماند و دمای عملیات حرارتی بر روی مقدار CaO در نمونه های S1-S13 را مقایسه می کند. نسبت مولی Ca/P به دست آمده از آنالیز عنصری دستگاه SEM در جدول ۲ داده شده است. آنالیز TGA انجام شده به وسیله ی Chai و Bin-Nissan [۲۸] به خوبی نشان می دهد که فسفر موجود در محلول مخلوط شده تمایل زیادی برای تبخیر شدن و خروج از محلول دارد [۲۹]. وجود پیک های مربوطه CaO در الگوهای XRD و انحراف زیاد مقادیر تجربی نسبت مولی Ca/P (جدول ۲) نسبت به مقدار نظری ۱٫۶۷ به دلیل کامل نشدن فرایندهای شیمیایی بین پیش ماده کلسیم و فسفر در فرایند سل - ژل است. بنابراین، کلسیم نیترات باقی مانده در اثر حرارت در کوره به کلسیم اکسید تجزیه می شود. اما پیش ماده فسفر واکنش نداده در اثر حرارت به صورت P_2O_5 ، CO_2 و آب از نمونه خارج می شود.

محلول مخلوط شده

همان طور که در پیش بیان شد، افزایش دمای محلول مخلوط

جدول ۲ نسبت مولی Ca/P برای نمونه های S1-S13

نمونه	نسبت مولی Ca/P اندازه گیری شده
S1	۲٫۴۶
S2	۲٫۳۹
S3	۲٫۲۶
S4	۲٫۲۳
S5	۱٫۹۵
S6	۲٫۵۲
S7	۲٫۴۴
S8	۲٫۳۲
S9	۲٫۴۵
S10	۲٫۳۹
S11	۲٫۱۲
S12	۲٫۰۹
S13	۲٫۰۴

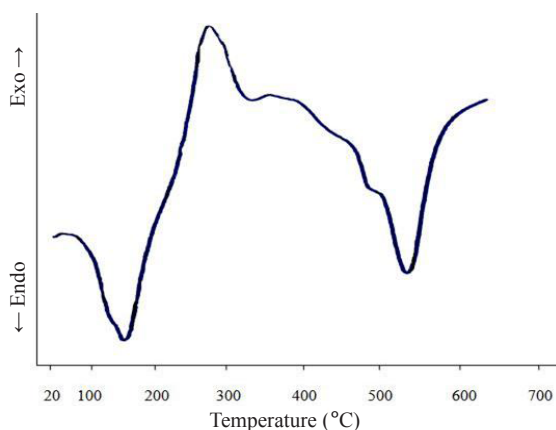


شکل ۳ الگوهای XRD نمونه های (a) S1-S5؛ (b) S6-S9. علائم نشان داده شده: \diamond : $Ca_3P_2O_7$; \blacktriangle : β -TCP; \blacksquare : HA (۲۱۱); \square : CaO (۲۰۰)

S۵، مقدار ناخالصی CaO کاهش یافت (شکل a ۳). به علاوه، طبق جدول های ۱ و ۲ مقایسه نمونه های S۶-S۱۳ نیز این فرضیه ها تایید می شود.

عملیات حرارتی

شکل ۴ منحنی DTA ژل خشک شده نمونه S۵ را نشان می دهد. یک پیک گرمازا در 400°C ~ مشاهده شد که طبق الگوهای XRD نمونه ژل خشک شده S۵ که در 300°C و 400°C کلسینه شده است (شکل a ۵ و b ۵ به ترتیب) مربوط به تشکیل آپاتیت بلوری است. الگوهای XRD ژل ها (شکل a ۵ و b ۵) نشان دهنده وجود $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ بی آب در نمونه ها است که یک رسوب غیر دلخواه و نشان دهنده ورود ناکامل یون های کلسیم در کمپلکس است. شکل b ۵ نشانگر تشکیل آپاتیت کریستاله است. به علاوه فاز β -تری کلسیم فسفات (β -TCP) نیز مشاهده شد که مطابق با نتیجه های ارایه شده در برخی گزارش ها است [۳۱]. تبدیل فاز از آمورف به آپاتیت بلوری در 400°C و یا گاهی در گستره 300°C - 400°C انجام می شود [۳۱]. این نمونه ها به صورت تکه های بزرگ زرد کم رنگ بودند که وقتی در مجاورت هوا قرار می گرفتند به شدت جاذب رطوبت بودند. بنابراین این مشاهده تایید کننده وجود کلسیم نیترات در ژل ها بود. بایستی خاطر نشان کرد، شدت پیک های اصلی در ژل ها با افزایش دما بهبود می یافت. این نشانگر افزایش مقدار HA است که هم مربوط به خروج ترکیبات آلی اضافی و بهبود

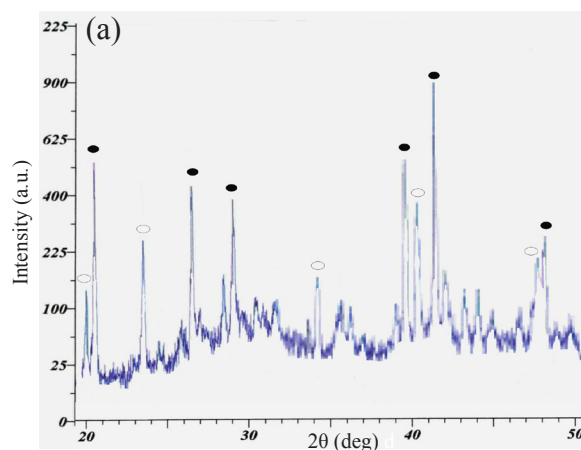
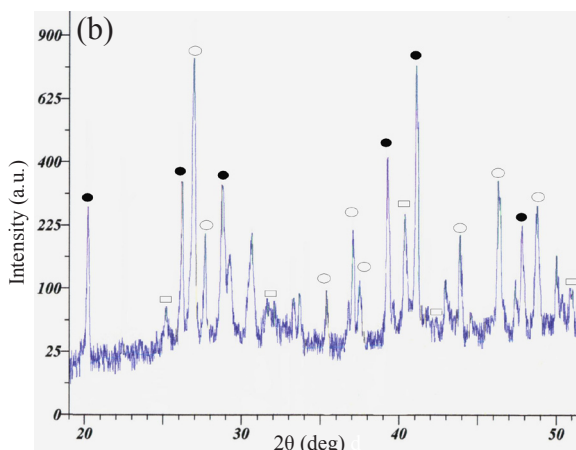


شکل ۴ منحنی DTA ژل خشک شده نمونه S۵

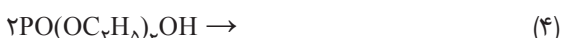
شده ی کلسیم و فسفر ضمن هم زدن شدید باعث تسریع واکنش آب کافت پیش ماده ی فسفر و هدایت فرایند واکنش (۱) به سمت راست و تشکیل ماده حدواسط آمورف Ca-P می شود. بنابراین کامل تر شدن این واکنش ها باعث کاهش مقدار CaO و نزدیک شدن مقدار مولی Ca/P نمونه های کلسینه شده به مقدار استوکیومتری $1/67$ می گردد. طبق جدول ۱، مقایسه نمونه های S۱ با S۶، S۲ با S۷ و S۳ با S۸ این فرضیه را تایید می کند. برای نمونه های S۹-S۱۳ دمای یکسانی برای محلول به کار برده شد، در حالی که پیش ماده ی فسفر برای نمونه های S۱۱-S۱۳ قبل از اختلاط با محلول حاوی یون کلسیم به مدت ۲۴ ساعت آب کافت شد، بنابراین مقدار CaO برای آنها در مقایسه با نمونه های S۹ و S۱۰ کاهش چشمگیری را نشان می دهد. بنابراین، بر اساس جدول ۲ با افزایش دمای محلول مخلوط شده، نسبت مولی Ca/P به مقدار استوکیومتری HA ($1/67$) نزدیک می شود. نمونه های S۱ با S۶، S۲ با S۷ و S۳ با S۸ را مقایسه کنید.

زمان ماند

واکنش با $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ منجر به تشکیل یک ژل می شود و با پیشرفت واکنش یک مایع ویسکوز به دست می آید. اینطور می توان بیان کرد که احتمالاً پیش ماده ی کلسیم که در واکنش بسپارش مربوط با پیش مواد فسفات آب کافت شده (واکنش ۲) شرکت می کند باعث تشکیل نمک های الکوکسی-نیترات می شود. در نتیجه واکنش بسپارش باعث ایجاد ژل می شود. چون تمام کلسیم نیترات به کمپلکس الکوکسی-نیترات تبدیل نمی شود برای ژل ها با زمان ماند ناکافی، وجود فاز CaO ناشی از انجام ناکامل واکنش ۲ است که نیترات اضافی را در ژل آزاد می کند. از آنجایی که آب کافت تری اتیل فسفات خیلی کمتر از الکیل فسفات است [۳۰]، زمان ماند اندک مبرای مثال ۲-۱۶ ساعت، برای آب کافت کامل و تشکیل زنجیره های پیوندی P-O-Ca مفید نیست. افزون بر آن طبق جدول های ۱ و ۲ این زمان با کاهش دمای محلول مخلوط شده به دمای اتاق به ۲۴ ساعت افزایش می یابد. به هر حال، برای نمونه های S۱۱-S۱۳ کاهش مقدار CaO/HA حتی با زمان اندک ۱ ساعت نیز مشاهده شد. با افزایش زمان ماند برای نمونه های S۱-



شکل ۵ الگوهای XRD نمونه S۵ کلسینه شده در ۳۰۰°C (a) و ۴۰۰°C (b)، علائم نشان داده شده: (●)Ca(NO₃)₂(H₂O)₄; (○)Ca(NO₃)₂; (■) HA; (□) CaO; (◇)β-TCP

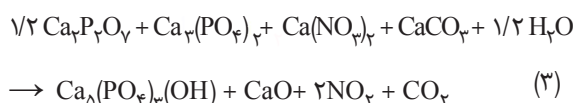


کلسیت درون ژل ها ممکن است ناشی از واکنش بین کربن دی اکسید و یون های کلسیم در طول فرایند سنتز سل - ژل باشد. در حقیقت، هر دو فاز $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ و TCP لزوماً ترکیب های بیوسرامیکی مضر نیستند، زیرا آن ها سریع تر از آپاتیت در محیط فیزیولوژیکی حل می شوند. طبق تفسیری که به وسیله ی Daculsi ارائه شده است [۳۳]، این یک مزیت از نظر جذب در محیط زیستی و فعالیت زیستی به شمار می آید.

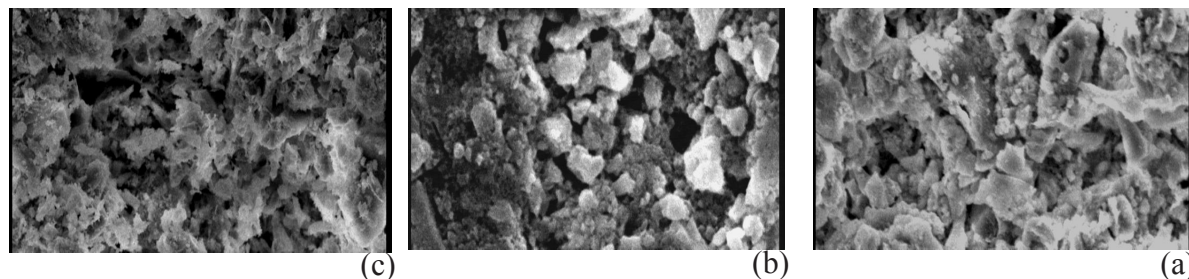
زینترینگ یک فرایند سفت شدن ناشی از انرژی سطح مشترک ذره های است که به وسیله ی عملیات حرارتی تحریک می شود. مواد تمایل به کاهش انرژی سطحی خود دارند و این کار را با چسبیدن به یکدیگر انجام می دهند. در ژل ها به دلیل اندازه بسیار کم ذره ها و انرژی سطحی بالا، نیروی محرکه برای انجام زینترینگ و چسبیدن در دمای های پایین به اندازه ی کافی بزرگ است. بنابراین، انتظار داریم مورفولوژی سطحی نمونه های تهیه شده با روش سل - ژل نشان دهنده چسبندگی شدید ذره ها به یکدیگر باشد. تصاویرهای SEM نمونه های S۱۳, S۹, S۵ (شکل ۶ a, b, c) به عنوان نمونه که به ترتیب در ۷۰۰°C و ۶۰۰°C و ۵۰۰°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند، تایید کننده ی این مطلب است.

کریستالیت آپاتیت است.

آپاتیت می تواند هم از تبدیل ترکیب حد واسط Ca-P آمورف و یا واکنش های $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β-TCP), CaCO_3 و $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ یا ترکیبی از هر دو وقتی دمای کلسینه کردن به حدود ۶۰۰°C می رسد حاصل شود [۳۲]. واکنش مربوطه را به صورت زیر می توان بیان کرد:



یک پیک قوی گرماگیر در ۶۰۰°C ~ در شکل ۴ ظاهر شده است که مربوط به واکنش ۳ است. بنابراین دمای کلسینه کردن می تواند در کاهش فازهای ناخالصی کلسیم فسفات موثر باشد. فازهای ناخالصی مانند $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ که در اصل در ژل های کلسینه شده در دمای پایین به وجود می آیند در دمای ۷۰۰°C ناپدید می شوند که این نتیجه ای از یک واکنش فعال شونده به وسیله ی دما است (شکل ۳ a). یک دلیل ممکن برای تشکیل TCP، اسیدی بودن محلول مخلوط شده است که تشکیل ترکیب های کلسیم فسفات اسیدی تر را مساعد کرده و نسبت مولی Ca/P فرآورده کمتر از مقدار استوکیومتری شده است. وجود $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ در الگوهای XRD (شکل ۳ b)، سایر الگوها حذف شده است) باعث تراکم بین ذره های فسفر در محلول شده و منجر به تشکیل پیروفسفات می شود (واکنش ۴):



شکل ۶ الگوهای SEM نمونه های (a) S۱۳؛ (b) S۹؛ (c) S۵

نتیجه گیری

هیدروکسی آپاتیت با اعمال شرایط سنتزی جدید فرایند سل - ژل بر پایه آب، شامل نسبت محلول های مخلوط شونده اولیه، سرعت افزایش و پارامترهای مختلف این فرایند سنتز شد. تکامل ساختاری از سل تا ژل و از ژل تا سرامیک در طول سنتز هیدروکسی آپاتیت به وسیله ی آنالیزهای IR، XRD و DTA مورد پژوهش و بررسی قرار گرفت. اثرات پارامترهای فرایند سل - ژل شامل دمای محلول مخلوط شده، مدت زمان ماند و عملیات حرارتی بر تکامل فاز تا سنتز ترکیب های کلسیم فسفات به طور دقیق وبا جزئیات مورد مطالعه قرار گرفت. این بررسی همزمان و سیستماتیک پارامترهای فرایند سل - ژل وجه برتری کار انجام شده در مقایسه با کار دیگران است. اگر پارامترهای مدت زمان ماند و عملیات حرارتی به خوبی کنترل نشوند فازهای ناخالصی مانند CaO ، $Ca_4P_2O_7$ ، $Ca_4(PO_4)_2$ و $CaCO_3$ به وجود می آیند. فاز ثانویه CaO در طول کلسینه کردن، از تجزیه ناخواسته ی $Ca(NO_3)_2$ باقی مانده در ژل بوجود می آید. در مرحله ماند، کلسیم نیترات با تری اتیل فسفات واکنش داده تا یک کمپلکس که در طول مرحله خشک کردن پایدار می شود را تشکیل دهد. از بررسی الگوهای XRD و طیف های DTA پودرهای کلسینه شده در دماهای مختلف، دمای $400^\circ C$ به عنوان پایین ترین دما طبق روش سنتزی به کار رفته برای تشکیل فاز هیدروکسی آپاتیت تایید می شود. تصاویر SEM نشان دهنده چسبندگی شدید ذره هاست که با توجه به الگوهای XRD تایید کننده ی کریستالینته پایین نمونه های تهیه شده با روش سل - ژل است.

مراجع

- [1] Hench LL. J Am Ceram Soc 74[7](1991)1487-510 .
- [2] Hench LL, Wilson J, editors. Introduction to bioceramics. Singapore: World Scientific, 1993.
- [3] Shiny V, Ramesh P, Sunny M.C, Varma H.K, Mater. Lett. 46(2000) 142.
- [4] Ramakrishna S, Mayer J, Wintermantel E and Leong K. W, Composites Sci. Technol. 61(2001) 1189.
- [5] Choi D, Marra K, Kumta P.N, Mater. Res. Bull. 39(2004)417.
- [6] Cheng K, Weng W, Han G, Du P, Shen G, Yang J, Ferreira J M. F. Materials Chemistry and Physics , 78(2003) 767-771.
- [7] Milella E, Cosentino F, Licciulli A, Massaro C. Biomaterials 22(2001)1425-31.
- [8] Slosarczyk A, Stobierska E, Paszkiewicz Z, Gawlick M. J Am Ceram Soc 79(1996)2539-44.
- [9] Kim Il-S, Kumta P.N, Materials Science and Engineering B 111(2004)232-236.
- [10] Bezzi G , Celloti G , Landi E , La Torrette T. M. G., Sopyan I , Tampieri A . Materials Chemistry and Physics , 78(2003)816-824.
- [11] Kuriakose T A, Kalkura S N , Palanichamy M , Arivuoli D, Dierks K , Bocelli G , Betzd C . Journal of Crystal Growth , 263(2004) 517-523.
- [12] Ramachandra Rao R, Roopa HN, Kannan TS. J Mater Med 8 (1997) 511-8.
- [13] Liu HS, Chin TS, Lai LS, Chiu SY, Chung KH, Chang CS, Lui MT. Ceram Int 23(1997)19-25.
- [14] Brinker CJ, Scherer GW. Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Aca-

- demic Press, Boston, 1990.
- [15] Hofacker S, Mechtel M, Mager M, Kraus H. Prog Organ Coat 45(2002)159-64.
- [16] Liu D-M, Yang Q, Troczynski T, Tseng W.J., Biomaterials 23(2002)1679-1687.
- [17] Elliott JC, Holcomb DW, Young RA. Calcif Tissue Int 37(1985)372-5.
- [18] Jilavenkatesa A, Condrate Sr RA. J Mater Sci 33(1998)4111-9.
- [19] Lopatin CM, Pizziconi V, Alford TL, Laursen T. Thin Solid films 326(1998)227-32.
- [20] Varma HK, Kalkura SN, Sivakumar R. Ceram Int 326(1998)227-32.
- [21] Manso M, Ogueta S, Herrero-Fernandez P, Vazquez L, Langlet M, Garcia-Ruiz J.P., Biomaterials 23(2002)3985-3990.
- [22] Piveteau LD, Girona MI, Schlapbach L, Barboux P, Boilot JP, Gasser B. J Mater Sci Mater Med 10(1999)161-7.
- [23] Gross KA, Chai CS, Kannangara GSK, Bin-Nissan B, Hanley L. J Mater Sci Mater Med 9(1998)839-43.
- [24] Livage J, Barboux P, Vandebore M. T, Schmutz C, and Taulelle F. J Non-Crystalline Solids 147-148(1992)18-23.
- [25] Huang L-Y, Xu K-W, LU J. J Mater Sci Mater Med 11(2000)667.
- [26] Liu D-M, Yang Q, Troczynski T. Biomaterials 23(2002)691.
- [27] Weng W, Baptista JL. J Matre Sci Mater Med 9(1998)159.
- [28] Chai CS, Bin-Nissan B. J Mater Sci Med 10(1999)465-9.
- [29] Szu SP, Klein LC, Greenblatt M. J Non-Cryst Solids 143(1992)21-30.
- [30] Schrotter JC, Cardenas A, Smaih M, Hovnanian N. J Sol-Gel Sci Tech 4(1995)195-204.
- [31] Liu D-M, Troczynski T, Tseng WJ. Biomaterials 22(2001)1721-30.
- [32] Liu D-M, Troczynski T, Tseng WJ. Biomaterials 23(2002)1227-36.
- [33] Daculsi G. Biomaterials 19(1998)1473-8.

The effects of sol-gel process parameters on the phase purity of hydroxyapatite

Behzad Chahkandy*¹ and Mohammad Chahkandy²

1. Department of Chemistry, Islamic Azad University, Shahrood Branch, Shahrood, Iran

2. Department of Chemistry, Ferdowsi University of Mashhad (FUOM), Mashhad, Iran

Received January 2010, Revised April 2010, Accepted April 2010

Abstract: A relatively easy method to synthesize pure and stable crystalline hydroxyapatite (HA) at low temperature by sol-gel route is presented. In this study phase purity of HA synthesized by sol-gel route was explored using calcium nitrate tetrahydrate and triethyl phosphate as calcium and phosphorus precursors, respectively. For some of samples, phosphorus sol was first hydrolyzed for 24 h with distilled water. Effects of sol-gel process parameters including mixed sol solution temperature, aging time and heat treatment on apatite phase evolution were systematically studied. Infrared (IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), thermal behavior (DTA) and elemental analysis of electron microscopy examination (SEM) were used for structural evolution investigation during the synthesis of HA. Increasing the aging time favors the reduction of CaO formation. Also, increasing the mixed sol solution temperature up to 80 °C had a positive effect on the elimination of impurity phases. With the increase of the calcination temperature > 600 °C, calcium phosphate impurity phases disappeared. The SEM micrographs showed highly agglomerated micro structure at nano-scale for calcined powders.

Keywords: *Hydroxyapatite; Sol-gel; Aging; Structural evolution; Sol temperature*