

سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-نانو لوله‌ی کربنی به روش درجا و بررسی ریزساختار آن

جعفر جعفری پور میبیدی^{۱*}، اسماعیل صلاحی^۲ و زیارتعلی نعمتی^۳

چکیده

در این پژوهش سنتز درجا پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت-نانولوله‌ی کربن به روش سل-ژل بررسی شد. بمنظور پخش مناسب نانولوله‌های کربنی^۴ (CNTs) در زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت، از سورفکتانت^۵ (SDS) استفاده شد و ریزساختار نانوکامپوزیت سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. چگونگی پراکنده‌شدن نانولوله‌ها با استفاده از روش‌های UV-Vis، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز و رامان بررسی شد. بمنظور سنتز پودر نانوکامپوزیت، نخست با ایجاد سل‌های یکنواختی از منابع کلسیمی و فسفوری در محیط آبی و سپس به آن محلول‌ها نانولوله‌های کربنی پراکنده شده به وسیله‌ی SDS در حالی که التراسونیک شدند، افزوده شد. از ترکیب این دو سل و هم‌زدن آن‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای محیط، ژل سیاه رنگی ایجاد شد که در نهایت پس از خشک کردن ژل و عملیات حرارتی در دمای ۶۰۰°C در اتمسفر آرگون سنتز شدند. بمنظور ارزیابی ویژگی‌های بدست آمده از روش‌های تجزیه و تحلیل XRD، SEM، TEM/SAED/EDX، FTIR و DSC استفاده شد. نتایج نشان دادند که استفاده از SDS بمنظور پراکنده کردن نانولوله‌ها در زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت، از رسوب آن‌ها جلوگیری می‌کند. هم‌چنین، سطح نانولوله‌ها به وسیله‌ی بلورک‌های هیدروکسی آپاتیت به خوبی پوشش داده شده است. بررسی‌های XRD نشان دادند که اندازه‌ی بلورک‌های هیدروکسی آپاتیت سنتز شده در حدود ۵۰nm می‌باشد که TEM نیز این نتیجه را تایید کرد و تجزیه‌ی حرارتی DSC شروع پدیده‌ی بلوری شدن بلورهای هیدروکسی آپاتیت را به دلیل وجود نانولوله‌های کربنی در دمای پایین‌تر اثبات کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، پراکنده کردن، میکروسکوپ الکترونی، ریخت شناسی.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم - تحقیقات تهران.

۲- استادیار گروه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی.

۳- استاد گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف.

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: J.Jaafaripour@yahoo.com

⁴ - Carbon nanotubes, CNTs

⁵ - Sodium Dodecyl Sulfate, SDS

پیشگفتار

از آنجایی که نانولوله‌های کربن دارای ویژگی‌های خوبی از جمله: ویژگی‌های مکانیکی، شیمیایی، حرارتی و الکتریکی و هم‌چنین، ویژگی‌های مواد نانوسایز (نانومتری) را نیز دارا هستند، این مواد به‌عنوان مواد پیشرفته‌ی نوینی با کارایی بالا در زمینه‌های الکترونیک، کامپوزیت، کاتالیست و پیل‌های سوختی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی به دلیل دانسیته‌ی پایین (حدود 2g/cm^3) و مدول الاستیک بالای خود (حدود $1/18\text{GPa}$) بمنظور کاربرد در تقویت کننده‌ی کامپوزیت‌ها به‌عنوان مواد امید بخش می‌باشند. به این دلیل در سال‌های اخیر این مواد بمنظور تقویت کننده در کامپوزیت‌های زمینه‌ی پلیمری، فلزی و سرامیکی بکار رفته‌اند. زمانی که از یک ماده‌ی تقویت کننده در زمینه استفاده می‌شود، فصل مشترک زمینه و جزء تقویت کننده دارای اهمیت زیادی است. نانولوله‌های کربنی به دلیل اندازه‌ی نانومتری و سطح ویژه‌ی بالایی ($>1000\text{m}^2/\text{g}$) که چندین برابر بزرگ‌تر از فیبرهای معمولی است، به شدت آگلومره می‌شوند که این آگلومره شدن و پراکنده نشدن آن‌ها در زمینه، سبب کاهش ویژگی‌های کامپوزیت می‌گردد. بنابراین، دستیابی به ویژگی‌های مورد نظر در کامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌ی کربن، وابسته به پخش یکنواخت نانولوله‌ها در زمینه می‌باشد. یکی از روش‌های مناسب برای افزایش بر هم کنش بین زمینه و تقویت کننده و پخش یکنواخت تقویت کننده در زمینه، ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح تقویت کننده است.

مهم‌ترین عضو گروه آپاتیت‌ها، کلسیم هیدروکسی آپاتیت^۱ با فرمول $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, \text{HA})$ است که در زمینه‌های گوناگونی از قبیل: زیست‌شناسی، زمین‌شناسی، علم مواد و پزشکی کاربرد دارد. کلسیم هیدروکسی آپاتیت یا هیدروکسی آپاتیت که بیش‌تر به این نام استفاده می‌شود، به‌عنوان جزء اصلی تشکیل دهنده‌ی استخوان و دندان از انگشت شمار بلورهایی است که به مقدار زیاد در بدن موجودات زنده وجود دارد و با توجه به قدرت زیست‌سازگاری مناسب این ماده با بدن، می‌توان از آن به‌عنوان جایگزینی مناسب برای استخوان‌ها

یا دندان‌های آسیب دیده به‌عنوان کاشتنی استفاده نمود [۴-۱]. زیست‌فعالی HA سبب برقراری پیوند مستقیم با بافت استخوان بدون ایجاد کپسول فیبری می‌شود [۲]. در واقع پیوند هیدروکسی آپاتیت با بافت استخوان مهم‌ترین دلیل استفاده از آن به‌عنوان جانشین استخوان است. زمانی که هیدروکسی آپاتیت در بدن کاشته می‌شود، هیچ نوع اثر سمی، ورم و پاسخ منفی (دفع هیدروکسی آپاتیت) از سوی بدن مشاهده نمی‌شود [۵]. باید توجه داشت که یکی از جدی‌ترین مشکلات در راه گسترش وسیع بیوسرامیک‌هایی مانند هیدروکسی آپاتیت، تری کلسیم فسفات و... ویژگی‌های مکانیکی ضعیف این بیوسرامیک‌ها در مقایسه با استخوان طبیعی است [۳ و ۱]. به همین دلیل، بمنظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی این مواد تلاش‌های گسترده بیوسرامیکی صورت گرفته است.

ایده‌ای خوب بمنظور بهبود این ویژگی‌ها، ساخت و تهیه‌ی مواد کامپوزیتی در مقیاس میکرو و نانو و هم‌چنین، استفاده از تقویت کننده‌هایی مانند ذرات ثانویه، ویسکرها، الیاف بلند، پراکنده کردن ذرات فلزی در زمینه و نانولوله‌های کربنی می‌باشد [۸-۵].

در این راستا، با توجه به روش فرآوری و آماده‌سازی پودر، ویژگی‌های یاد شده مورد تأثیر قرار می‌گیرند. با کنترل مواد اولیه‌ی مصرفی و فراسنج‌های آماده‌سازی پودر و در نهایت، اندازه و شکل ذرات و توزیع اندازه‌ی ذرات و کنترل پدیده‌ی آگلومراسیون می‌توان ویژگی‌های پودر HA بدست آمده را بهبود بخشید [۹]. روش سل-ژل از مزایایی مانند سنتز پودرهایی با خلوص بالا، ترکیب یکنواخت، دمای سنتز پایین و تهیه‌ی پودرهایی در مقیاس نانو نسبت به روش‌های دیگر برخوردار می‌باشد [۱۰-۱۲].

هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش سل-ژل در مقایسه با دیگر روش‌های سنتز آن به دلیل ایجاد نشدن یون‌های کربناتی در ساختار کریستالی آن، از بیواکتیویته بالاتری برخوردار می‌باشد [۱۳ و ۱۴].

پژوهش انجام شده شامل: بررسی رفتار پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی در زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت و بررسی سازوکار آن‌ها، سنتز درجای کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت - نانولوله‌ی کربن به روش سل-ژل و تأثیر افزودن

¹ - Hydroxyapatite, HA

پراش الکترونی^۴ و طیف سنجی روش EDS استفاده شد. در این پژوهش، دستگاه طیف سنجی رامان مدل Almaga Raman spectrometer در دمای اتاق و در محیط Ar با طول موج ۵۱۴/۵ نانومتر بکار برده شد. این روش برای تشخیص مواد کربنی مناسب می‌باشد. رفتار پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی با استفاده از اسپکترومتر UV-Vis (Perkin elmer-Lambda 25) در محدوده‌ی طول موج‌های ۲۹۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر بررسی گردید و از طیف‌سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز^۵ دستگاه مدل Perkin Elmer Spectrum 2000, Norwalk, CT بمنظور بررسی پیوندهای بین مولکولی و تعیین سازوکار پراکنده شدن نانولوله‌ها استفاده شد. درجه‌ی کریستالی پودر از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود [۶].

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

در این رابطه، X_c : درجه‌ی کریستالی پودر، $V_{112/300}$: عمق دره‌ی پیک‌های پراش از صفحات (۱۱۲) و (۳۰۰) و I_{300} : شدت پیک صفحه‌ی (۳۰۰) می‌باشد.

روش پژوهش

آماده‌سازی نانولوله‌های کربنی

این پژوهش، دارای دو مرحله است که مرحله‌ی نخست شامل آماده‌سازی نانولوله‌های مصرفی و مرحله‌ی دوم و نهایی شامل سنتز نانوکامپوزیت به گونه‌ی درجا می‌باشد. در مرحله‌ی نخست بمنظور پراکنده کردن نانولوله‌ها، از روش سورفکتانت SDS استفاده شده است، به گونه‌ای که، نخست درصد بهینه‌ی سورفکتانت در مقدار ثابت CNTs تعیین و سپس با استفاده از درصد بهینه‌ی بدست آمده مقدار بهینه‌ی نانولوله مشخص گردید.

در مرحله‌ی نخست محلول‌هایی از SDS با غلظت ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی تهیه گردید، سپس به تمام محلول مقدار ۰/۱ گرم نانولوله‌ی کربن افزوده و با کاربرد روش UV-Vis بهترین محلول انتخاب شد. در مرحله‌ی دوم، به بهترین محلول بدست آمده از هر یک، مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم نانولوله افزوده و با استفاده از

نانولوله‌ها بر ریخت شناسی و استحاله‌ی فازی HA می‌باشد.

فعالیت‌های تجربی

مواد اولیه‌ی مصرفی

در این پژوهش، بمنظور سنتز پودر نانوکامپوزیت، از مواد اولیه‌ای شامل: نیترات کلسیم، پنتا اکسید فسفر، نانولوله‌ی کربنی چند دیواره و SDS استفاده شد. برای تهیه‌ی سل هیدروکسی آپاتیت از نیترات کلسیم چهارآبه $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ و P_2O_5 تهیه شده از شرکت Merck آلمان استفاده شد. نانولوله‌ی کربن چند دیواره‌ی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت Plasma Chem آلمان تهیه شد که قطر و طول آن‌ها به ترتیب ۱۰-۳۰ nm و ۱-۱۰ μm می‌باشد (شکل ۱).

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش اشعه‌ی ایکس نانولوله‌ی کربنی بکار رفته در این پژوهش، به ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود. در شکل ۱ آگلومره شدن نانولوله‌های کربنی به روشنی مشخص گردیده که دلیل اصلی آن، سطح ویژه‌ی بالای آن‌ها و در نتیجه وجود نیروهای واندروالس روی سطح آن‌ها می‌باشد. پهن شدگی پیک‌های مربوط به CNTs ابعاد نانومتری آن‌ها را تایید می‌کند و هم‌چنین، پیک مشخصه‌ی کربن در 25° مشاهده می‌شود. بمنظور پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی در محیط محلول، از سورفکتانت SDS (سدیم دو دسیل سولفات یک سورفکتانت آنیونی با فرمول شیمیایی $12H_{25}SO_4NaC$ است. هر مولکول SDS شامل یک زنجیره با ۱۲ اتم کربن است که به گروه سولفاتی متصل شده است. این مولکول‌ها دارای ویژگی آمفیفیلک (ویژگی آبدوستی و صابون مانند) می‌باشند [۱۵]. ترکیب فازی، اندازه‌ی بلورک‌ها و مقدار بلورینگی پودر به وسیله‌ی پراش اشعه‌ی ایکس^۱ با طول موج اشعه‌ی ایکس $CuK\alpha$ برابر با $1/54056 \text{ \AA}$ بررسی شد. بمنظور بررسی ریزساختار پودرها از میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی^۲ و عبوری با بزرگ‌نمایی‌های بالا^۳ همراه الگوی

¹ - XRD, Siemens, Germany

² - SEM, XL30, Philips, 1640 Holland

³ - HRTEM, CM200FEG, Philips

⁴ - SAED

⁵ - Fourier transform Infrared Spectroscopy, FTIR

قرمز قرار می‌گیرند، اختلاف حالت بار بین اتم‌های کربن باعث تشکیل دوقطبی‌های الکتریکی می‌شود. وجود این دوقطبی‌ها سیگنال‌هایی را تولید می‌کند که به شکل طیف مشاهده می‌شود [۱۹]. تقارن بالا در نانولوله‌های کربنی نخستین (CNTs)، سیگنال‌های ضعیف مادون قرمز تولید می‌کند که دلیل آن اختلاف ناچیز حالت بار بین اتم کربن است. بدین منظور، از سورفکتانت SDS و نانولوله‌ی کربنی پراکنده شده در محلول آبی 0.1g/lit SDS، تجزیه FTIR صورت گرفت.

در شکل ۵، منحنی‌های a، b و c به ترتیب طیف مادون قرمز CNTs، $1\% \text{wt SDS}$ و CNTs را نشان می‌دهند. پیوندهای بسیار قوی 2920Cm^{-1} و 2850Cm^{-1} در منحنی (c- δ) به ترتیب به دلیل کشش‌های نامتقارن و متقارن گروه‌های متیلن ($-\text{CH}_2-$) می‌باشد. پیوند در 2955Cm^{-1} نیز نشان دهنده‌ی کشش نامتقارن گروه متیل ($-\text{CH}_3-$) است. همچنین، ارتعاشات خمشی نامتقارن و متقارن گروه متیل ($-\text{CH}_3-$) نیز به ترتیب در طول موج‌های 1379Cm^{-1} و 1469Cm^{-1} مشاهده می‌شود [۱۷]. همچنین، طیف مادون قرمز SDS خالص پیک‌هایی را در محدوده‌ی 1083Cm^{-1} و 1220Cm^{-1} نشان می‌دهد که مد ارتعاشی کششی گروه‌های اسید سولفونیک ($\text{S}=\text{O}$) موجود در SDS را بیان می‌کند [۱۸].

در منحنی (b- δ) مشاهده می‌شود که ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن $-\text{CH}_2-$ ثابت باقی‌مانده، در حالی‌که شدت نسبی ارتعاشات نامتقارن کششی $-\text{CH}_3-$ در 2955Cm^{-1} کاهش یافته است. در این طیف، مشاهده می‌شود که شدت پیوندهای نشان دهنده‌ی ارتعاشات خمشی و همچنین، شدت مد ارتعاشی کششی گروه‌های اسید سولفونیک ($\text{S}=\text{O}$) کاهش یافته است. با توجه به نتایج بدست آمده، سازوکار جذب SDS روی سطح CNTs را می‌توان به برهم‌کنش فصل مشترکی پیوندهای گروه‌های متیل و گروه‌های اسید سولفونیک با CNTs نسبت داد.

بمنظور بررسی گروه‌های عاملی ایجاد شده روی سطح نانولوله‌ها، از طیف سنجی رامان استفاده شده است که روشی مناسب در تشخیص مواد کربنی است. در

UV-Vis مقدار بهینه‌ی نانولوله‌ی کربن تعیین گردید. بمنظور بررسی چهار گروه سطحی تشکیل شده بر سطح نانولوله‌ها و سازوکار پراکنده شدن آن‌ها، از روش‌های طیف سنجی مادون قرمز و طیف سنجی رامان استفاده شد. نمودار طیف سنجی UV-Vis نمونه‌هایی با 0.1% درصد CNTs و مقادیر 0.5 ، 1 ، $1/5$ و 2 درصد وزنی SDS در محلول آبی، در شکل ۳ مشاهده می‌شود. بمنظور بررسی چگونگی پراکنده شدن نانولوله‌ها در محیط آبی از روش UV-Vis استفاده شد. نانولوله‌های کربنی آگلومره شده در ناحیه‌ی طیف نور مرئی فعال نیستند. تنها نانولوله‌های جدا از یکدیگر در این ناحیه دارای جذب می‌باشند. بنابراین، استفاده از طیف جذبی UV-Vis روشی مناسب در بررسی رفتار پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی می‌باشد [۱۶].

بمنظور آماده سازی نمونه‌ها، از محلول‌های بهینه‌ی تهیه شده، مقدار 2CC برداشته و سپس با استفاده از آب مقطر، حجم آن به 100CC رسانده شد تا نور بتواند از محلول عبور کند. طیف‌های بدست آمده از هر محلول رسم و رفتار پراکنده شدن آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش SDS تا $1/5$ درصد وزنی، میزان جذب تا $1/0.25$ افزایش یافت و با افزایش بیش‌تر SDS کاهش قابل توجه در جذب مشاهده شد. بنابراین، با توجه به نتایج بدست آمده مقدار بهینه‌ی SDS بمنظور پراکنده کردن نانولوله‌ها، $1/5$ درصد وزنی است. برای تعیین درصد بهینه‌ی CNTs، مقادیر گوناگون CNTs در محلول حاوی $1/5$ درصد SDS پراکنده شد. نمودار طیف سنجی UV-Vis، نمونه‌های با $1/5$ درصد SDS و مقادیر 0.1 ، 0.15 و 0.2 درصد CNTs مشاهده می‌شود (شکل ۴).

با افزایش CNTs تا 0.1 درصد، میزان جذب تا $1/0.42$ افزایش می‌یابد و با افزایش بیش‌تر آن تا 0.2 درصد، میزان جذب تا 0.42 کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار بهینه‌ی CNTs در محلول حاوی $1/5$ درصد SDS، 0.1 گرم می‌باشد. برای بررسی سازوکار جذب SDS روی سطح نانولوله‌ها در محیط‌های آبی، از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شده است. وقتی نانولوله‌ها در برابر اشعه‌ی مادون

به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به حال خود رها شد تا واکنش‌های مورد نظر انجام گیرد. پس از خشک کردن ژل‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتیگراد و عملیات خردایش، پودرهای نهایی با ۲ ساعت ماندگاری در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد سنتز شدند (در اتمسفر آرگون).

نتایج و بحث

در شکل ۷، الگوی پراش اشعه‌ی X مربوط به ژل خشک شده‌ی نمونه‌ی HA-CNTs همراه با تصویر SEM آن مشاهده می‌شود. در الگوی XRD هیچ گونه پیک‌ی که مربوط به HA باشد مشاهده نمی‌شود و ساختار آمرف ژل را تایید می‌کند و این پیک‌ها بیش‌تر مربوط به نیترات کلسیم می‌باشد. در تصویر SEM، آگلومره شدن ذرات HA تا حدودی مشاهده می‌شود.

در شکل ۸، الگوی XRD مربوط به پودرهای سنتز شده‌ی هیدروکسی آپاتیت به‌عنوان منبع و هیدروکسی آپاتیت - نانولوله‌ی کربن با نسبت استوکیومتری Ca/P=1.67 در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد مشاهده می‌شود. بیش‌تر فازهای تشکیل شده در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، هیدروکسی آپاتیت می‌باشند. از روی پهنای پیک و با استفاده از معادله‌ی شرر، میانگین اندازه‌ی بلورک‌های HA نزدیک به ۵۰ نانومتر تخمین زده می‌شود که تصاویر TEM نیز تایید کننده‌ی آن می‌باشد. به راحتی می‌توان تشخیص داد که پیک‌های XRD از درجه‌ی بلوری مناسبی برخوردار است. مقدار درجه‌ی بلوری ۰/۹۶ بدست می‌آید که نزدیک به ۱۰۰٪ رشد کامل است.

وجود نانولوله‌های کربنی در زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت با دو سازوکار احتمالی می‌تواند عملیات بلوری شدن را تسریع کند. شکل ۹، نتایج تجزیه حرارتی DSC را که تایید کننده‌ی این مطلب است، نشان می‌دهد (نمونه‌ها با سرعت ۱۰°C/min تا دمای مورد نظر حرارت داده شده‌اند). بلوری شدن وابستگی شدیدی به نفوذ دارد. بنابراین حضور CNTs با سطح ویژه‌ی بالا در زمینه‌ی HA سبب افزایش پدیده‌ی بلوری شدن در دمای پایین می‌شود. حضور نانولوله‌ها هم‌چنین، می‌تواند بلوری شدن

محدوده‌ی فرکانس بالای طیف رامان، دو پیک مشاهده می‌شود که از مشخصه‌های نانولوله‌های کربنی است. این پیک‌ها یکی مربوط به پیوند گرافیت^۱ و دیگری مربوط به بی‌نظمی و عیوب ساختاری^۲ می‌باشد [۲۰].

نسبت I_D/I_G در نانولوله‌هایی که با استفاده از SDS پراکنده شده‌اند ($I_D/I_G = 1.1$)، نسبت به نانولوله‌های نخستین ($I_D/I_G = 0.81$) افزایش یافته است که این موضوع نشان دهنده‌ی ایجاد عیوب ساختاری و یا گروه‌های عاملی روی سطح نانولوله‌ها است (شکل ۶) [۲۰]. افزایش نسبت I_D/I_G در نانولوله‌های پراکنده شده با استفاده از SDS نسبت به نانولوله‌های نخستین را می‌توان به ایجاد گروه‌های متیل و گروه‌های اسید سولفونیک بر سطح نانولوله‌ها نسبت داد. این نتایج نشان می‌دهد که عامل پراکنده شدن نانولوله‌ها، ایجاد گروه‌های متیل و گروه‌های اسید سولفونیک بر سطح نانولوله‌ها بوده که با نتایج بدست آمده از UV-Vis و FTIR نیز مطابقت دارد.

سنتز پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت - نانولوله کربنی

در مرحله‌ی دوم، محلول‌های P_2O_5 و $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ به‌عنوان پیش ماده‌های تامین کننده‌ی P و Ca تهیه شدند. نسبت‌های استوکیومتری این پیش ماده‌ها به گونه‌ای در نظر گرفته شدند که در نهایت، پودری با نسبت ۱/۶۷ بدست آید. نخست به گونه‌ای هم‌زمان، درون دو ظرف جداگانه، پودرهای P_2O_5 و نیترات کلسیم آبدار در آب به وسیله‌ی همزن مغناطیسی به مدت نیم ساعت با سرعت بالایی هم زده شدند. سپس سل حاوی فسفر، به صورت قطره قطره به سل کلسیم افزوده شد. سل بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله‌ی همزن با سرعت بالا به خوبی یکنواخت شد. نانولوله‌های کربنی که در مرحله‌ی نخست آماده شده بودند، به ظرف سل مرحله‌ی دوم افزوده شدند و سل نهایی به مدت ۵ ساعت به وسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای محیط هم زده شد تا ژلی سیاه رنگ بدست آمد، که

^۱ - Graphite band

^۲ - Defect band

که اندازه‌ی بلورک‌ها حدود ۵۰nm می‌باشد که تایید کننده‌ی محاسبات شرراست (شکل ۱۳).

با دقت در تصاویر مشاهده می‌شود که بلورک‌ها دارای ساختار چند ضلعی (که خود نشان دهنده‌ی تکمیل رشد بلورک‌های آپاتیت می‌باشد) و تا حدودی کروی هستند که در آن نسبت Ca/P موثر بوده، به گونه‌ای که با افزایش این نسبت، ساختار مکعبی به هگزاگونال تغییر می‌یابد [۳]. الگوی پراش، نشان می‌دهد که پودر مورد مطالعه از درجه‌ی بلوری مناسبی برخوردار است (شکل d-۱۳). همچنین، نقاطی که در این تصویر مشاهده می‌شوند، نشان دهنده‌ی تشکیل ساختار نانومتری است. در شکل (e-۱۳)، نتایج EDAX نمونه‌های متعددی که در این شرایط سنتز گردید، نشان دهنده‌ی وجود عناصر کلسیم و فسفر است، به گونه‌ای که نسبت کلسیم به فسفر ۱/۶۷ بدست آمد.

نتیجه گیری

با گزینش روش سل-ژل و کاربرد سورفکتانت SDS موفق به پخش خوب نانولوله‌های کربنی در زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت شدیم. مقدار بهینه‌ی CNTs در محلول حاوی ۱/۵ درصد SDS، ۰/۱ گرم می‌باشد که به وسیله‌ی طیف سنجی UV-Vis اثبات گردید. سازوکار جذب SDS روی سطح CNTs، برهم‌کنش فصل مشترکی پیوندهای گروه‌های متیل و گروه‌های اسید سولفونیک با CNTs است که طیف سنجی FTIR آن را نشان داد. نتایج DSC نشان می‌دهند که وجود نانولوله‌ها در زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت سبب شروع پدیده‌ی تبلور HA در دمای پایین‌تر و به گونه‌ای تقریباً کامل می‌شود (۹۶٪). از سوی دیگر، نتایج TEM، اندازه‌ی بلورک‌های HA را نزدیک به ۵۰nm که با محاسبات شرر مطابق بود، تایید کرد و همچنین، این تصاویر نشان داد که روی سطح نانولوله‌ها لایه‌ای از هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است. میکروسکوپ الکترونی، وجود نانولوله‌های کربنی را که به گونه‌ای زنجیروار در زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت پخش و پل‌زنی‌هایی که بین ذرات انجام شده بود را اثبات کردند.

را از حالت جوانه زنی هموزن به هتروژن تبدیل کند و در نتیجه، همان‌گونه که در الگوی مربوط به پراش اشعه‌ی ایکس پودرها هم ملاحظه می‌شود، در دمای بلوری شدن کم‌تر افزایش فرآیند کریستالی شدن را خواهیم داشت (هم‌چنین، حضور نانولوله‌های کربنی سبب ایجاد مکان‌های جوانه زنی برای تبلور هیدروکسی آپاتیت شده است). در نمونه‌ی هیدروکسی آپاتیت شامل SDS CNTs+۱/۵wt% بلوری شدن در دمای کم‌تری شروع شده است (۶۰۰°C).

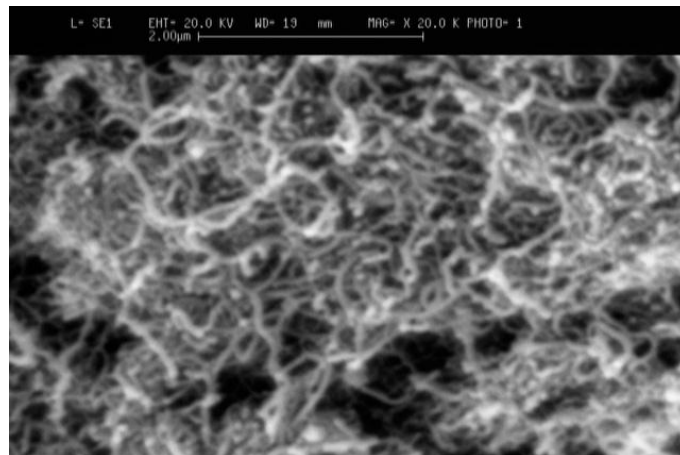
شکل ۱۰، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت - نانولوله‌ی کربنی که در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد سنتز شده‌اند را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل مشاهده می‌شود، تمام نانولوله‌ها در سرتاسر زمینه‌ی هیدروکسی آپاتیت توزیع شده‌اند که دلیل اصلی آن انتخاب روش خوب سنتز و اهمیت نقش پراکنده ساز را نشان می‌دهد.

در شکل ۱۰، ریخت شناسی چند لایه‌ای و صفحه‌ای مانند هیدروکسی آپاتیت که ناشی از رشد کریستال‌های HA در بین رشته‌های نانولوله‌های کربنی است نشان داده شده است. به دلیل نیروهای ضعیف وان دروالس بین نانولوله‌ها تا حدودی آگلومراسیون بین آن‌ها رخ می‌دهد که به گونه‌ای جزئی در شکل مشخص است. شکل ۱۱ مربوط به تصاویر میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری نمونه‌ی HA-CNTs در بزرگ‌نمایی بالاتر از شکل ۱۰ می‌باشد. در این تصاویر مشخص است که طول نانولوله نزدیک به چند میکرون است و این نانولوله‌ها همانند لنگری در زمینه‌ی HA فرو رفته و اجزای زمینه را به گونه‌ای مستحکم در کنار هم نگه داشته‌اند (چگونگی پل‌زنی نانولوله در بین ذرات هیدروکسی آپاتیت که به وسیله‌ی پیکانی در شکل (b-۱۱) و به گونه‌ای شماتیک در زیر شکل‌ها نمایش داده شده است). در شکل (b-۱۱) توزیعی از اندازه‌ی ذرات ریز و درشت که تا حدودی آگلومره‌های بزرگ‌تر را تشکیل داده‌اند دیده می‌شود. در شکل ۱۲ یک خوشه‌ی بلورک هیدروکسی آپاتیت با اندازه‌ی نزدیک به ۱۰۰nm که روی سطح نانولوله پیوندی برقرار کرده، در بزرگ‌نمایی‌های گوناگونی مشاهده می‌شود. در تصاویر با بزرگ‌نمایی بالاتر مشخص می‌شود

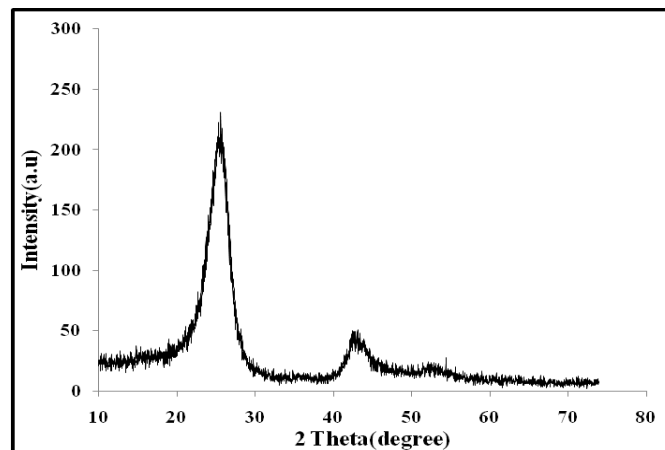
منابع

- 1- S.F. Hulbert and J.J. Klawitter, "An Introduction to Bioceramics", *Journal of Materials Letter.*, Vol. 15, pp. 123-130, 1971.
- 2- P. Layrotte and A. Ito, "Some Physico-Chemical Spects of Hydroxyapatite", *Journal of American Ceramic Society.*, Vol. 102, pp. 81-86, 1998.
- 3- D. Lange and G.L. Donath, "Calcium Orthophosphates in Medicine: From Ceramics to Clacium Phosphate cements", *Journal of Biomaterials*, Vol. 10, pp. 13-18, 1989.
- 4- V. Shiny and R. Ramesh, "Synthesis of Inorganic Materials", *Journal of Materials Letter*, Vol. 46, pp. 35-39, 2000.
- 5- H.Denissen, W. Kalk, V. Nieuport, H.M. Mangano, "Handbook of Biomaterials Properties", *Journal of International Prosthodontics*, Vol. 20, pp. 4-9, 1991.
- 6- G. Montel and G. Bonel, "Investigation Crystallization and Growth of the Mineral Component of Calcified Tissues", *Journal of Crystal*, Vol. 123, pp. 74-99, 1981.
- 7- R.Young., "Biological hydroxyapatite at the Atomic Level", *Journal of Clinic*, Vol. 9, pp. 249-262, 1975.
- 8- K. De, "Biocompatibility of Clinical Implant Materials", *Journal of Materials*, Vol. 1. pp.199-202, 1991.
- 9- G.H. Nancollas, "The Mechanism of Biological Mineralization", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 80, pp. 42-50, 1977.
- 10- J.L. Katz and R.A Harper, "Calcium Phosphate and Apatite, *Journal of Encyclopedia of Materials Science and Engineering*", Vol. 1, pp.19-25, 1986.
- 11- J. Hu, J. Shi, S. Li, Y. Guuo, "Studies in the Application of Appatite to Dental Materials", *Journal of Physic Letter*. Vol. 43, pp. 352-356, 2005.
- 12- M. Jarcho and C. Bolen, "Tissue Cellular and Subcellar Events at a Bone–Ceramics Hydroxyapatite Interface", *Journal of Material and Science*. Vol. 11, pp. 202-206, 2006.
- 13- D. Liu, T. Troczynski, W.J. Teseng "Water-based Sol-Gel Synthesis of HA: Process Development", *Journal of Biomaterials*, Vol. 15, pp. 1721-1730, 2001.
- 14- Y. Chen, Y.Q. Zhang, T.H. Zhang, C.H. Gan, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", *Journal of Carbon*, Vol. 44, pp. 37-41, 2006.
- 15- K. Varshney, M. Rafiquee, A. Somya, "Triton X-100 Based Cerium(IV) Phosphate as A New Hg(II) Selective, Surfactant based Fibrous Ion Exchanger: Synthesis, Characterization and Adsorption Behavior", *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. Vol. 13, pp. 400–405, 2008.
- 16- M. Ma and J.Zhu, "A Facile Solvothermal Route to Synthesis of Hydroxyapatite with Bundle-Like and Flower-Like Morphologies", *Journal of Materials Letters*, Vol. 5. pp. 115–119, 2009.
- 17- A. Wang, X. Wang, P. Gao, T. Zhang, "Synthesis, Characterization and Properties Hydroxyapatite Microporous and Mesoporous", *Journal of Materials*, Vol. 111, pp. 323–333, 2008.
- 18- K.M. Parida, A.C. Pradhan, J.Das, K. Sahu "Synthesis and Characterization of Nano-Sized Porous HA by Control Precipitation Method", *Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, pp. 244–248, 2009.
- 19- H.S. Potdar, K.W. Jun, J.W. Bae, S.M. Kim, "Synthesis of Nano-Sized Pous Hydroxyapatite Powder via a Precipitation/Digestion Route", *Journal of Applied Catalysis A: General*, Vol. 321, pp. 109–116, 2007.
- 20- S.M. Shen, Q. Chen, X.T. Zeng, R.Tan, "Novel Synthesis of Lace-Like Nanorods of HA Carbon nanotubes by Dry gel Conversion Method", *Journal of Materials Letters*, Vol. 61. pp.4280–4282,2007.

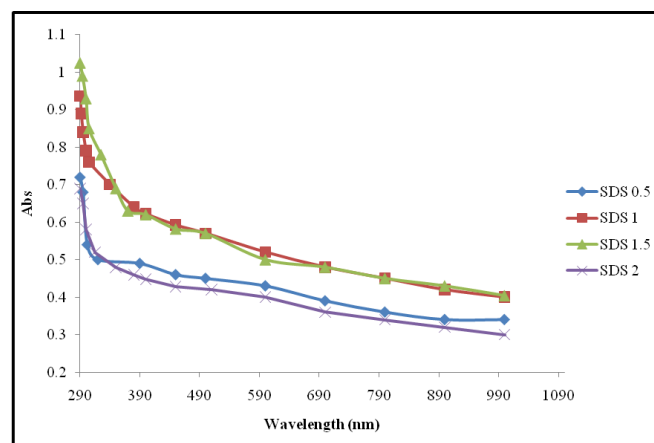
پیوست‌ها



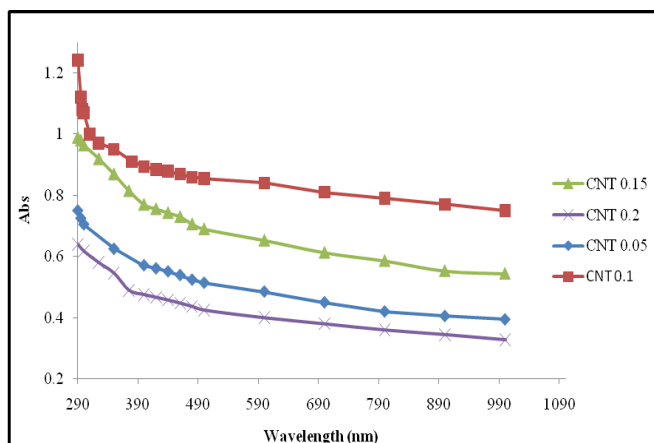
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی نانولولهی کربن.



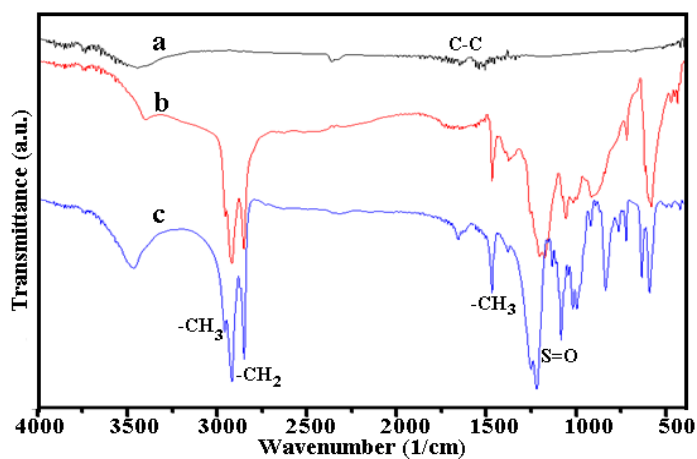
شکل ۲- الگوی پراش اشعهی ایکس نانولولهی کربن.



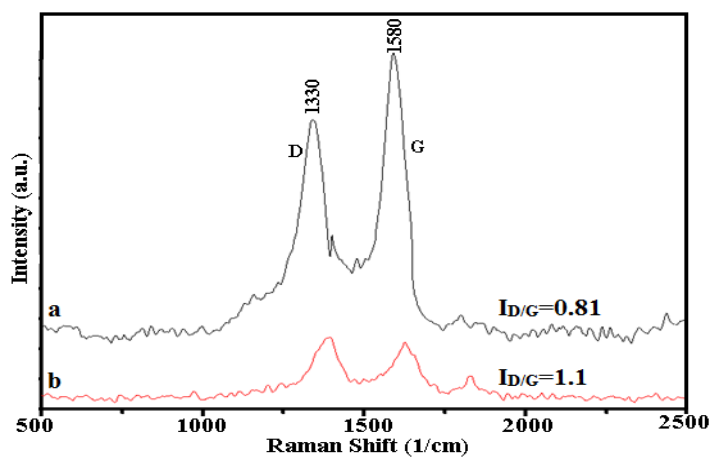
شکل ۳- نمودار طیف سنجی UV-Vis محلول‌های حاوی ۰/۰۱wt% CNTs با درصدهای وزنی گوناگون SDS.



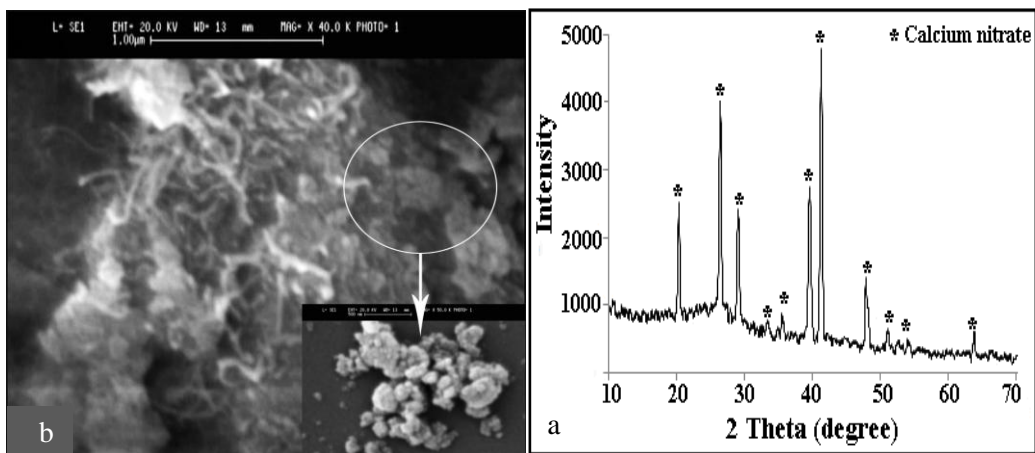
شکل ۴- نمودار طیف سنجی UV-Vis محلول‌های حاوی درصد‌های وزنی گوناگون CNTs در حضور ۱/۵ گرم SDS.



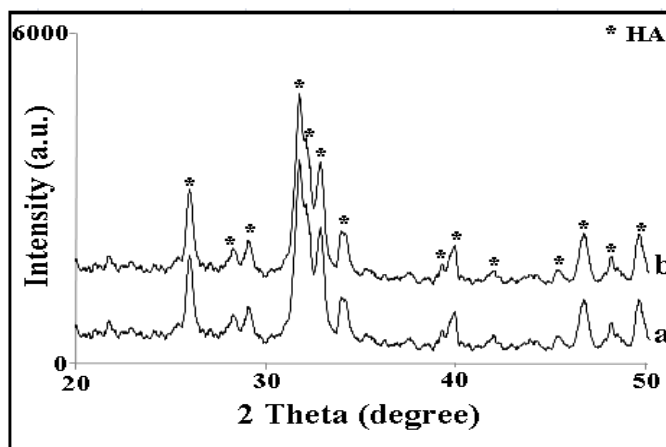
شکل ۵- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (a) CNTs، (b) CNTs+1%wt SDS و (c) SDS.



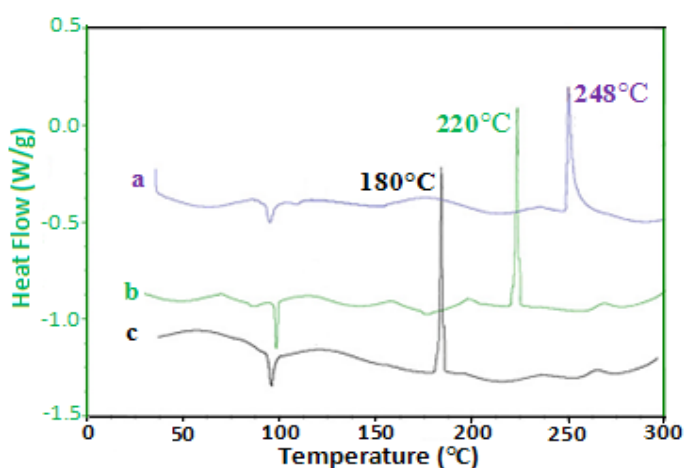
شکل ۶- طیف سنجی رامان (a) CNTs و (b) CNTs-SDS.



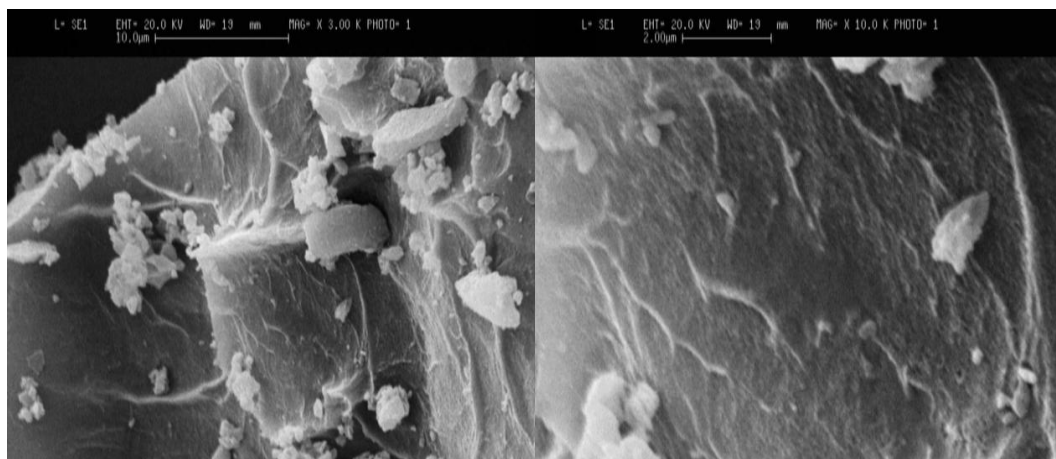
شکل ۷- a: منحنی پراش اشعه‌ی ایکس (XRD)، b: تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مربوط به ژل خشک شده HA-5wt%CNTs.



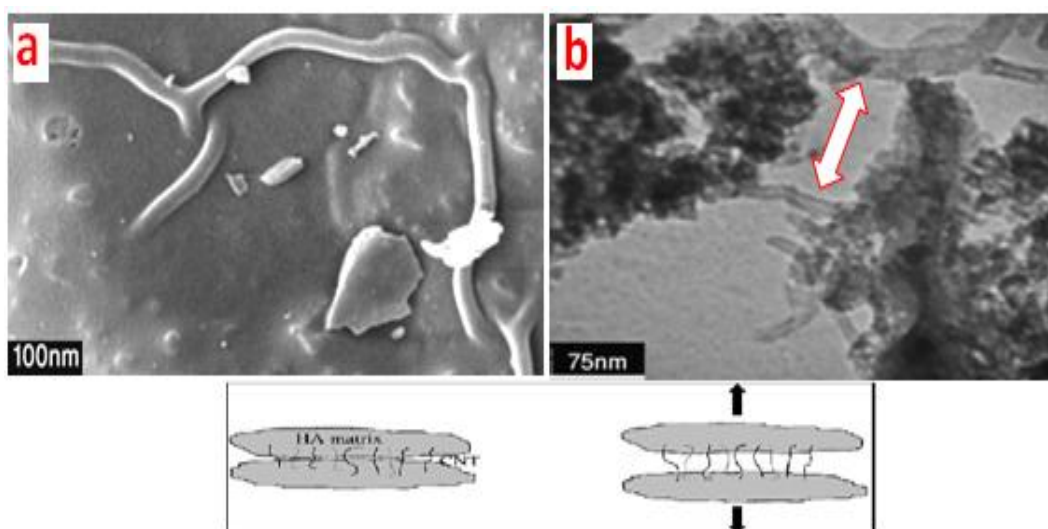
شکل ۸- منحنی‌های پراش اشعه‌ی ایکس از a: پودر HA (به عنوان منبع) و b: HA-CNTs سنتز شده در دمای ۶۰°C.



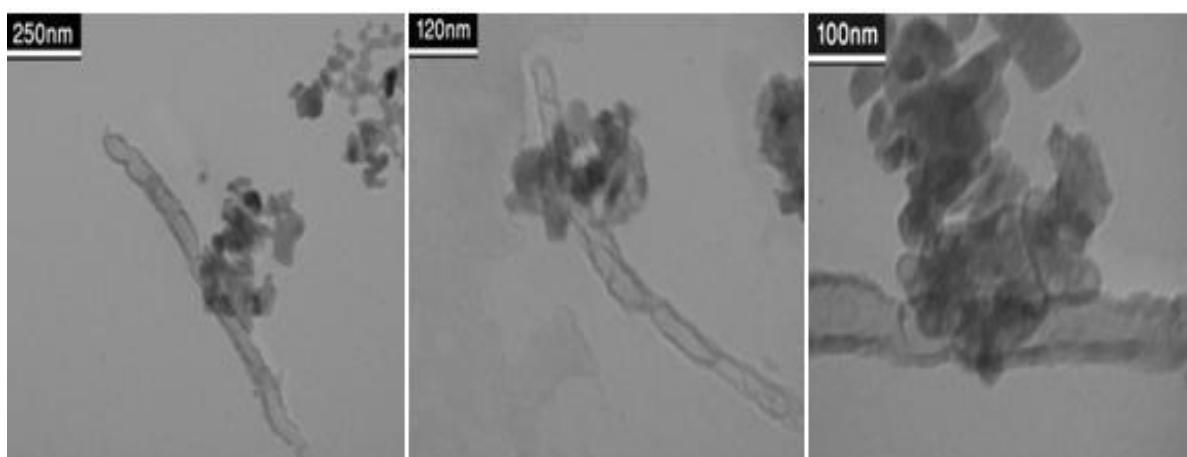
شکل ۹- نتایج تجزیه و تحلیل DSC از نمونه‌های a: CNTs+0.5%w SDS، b: CNTs+1%w SDS، c: CNTs+1.5%w SDS.



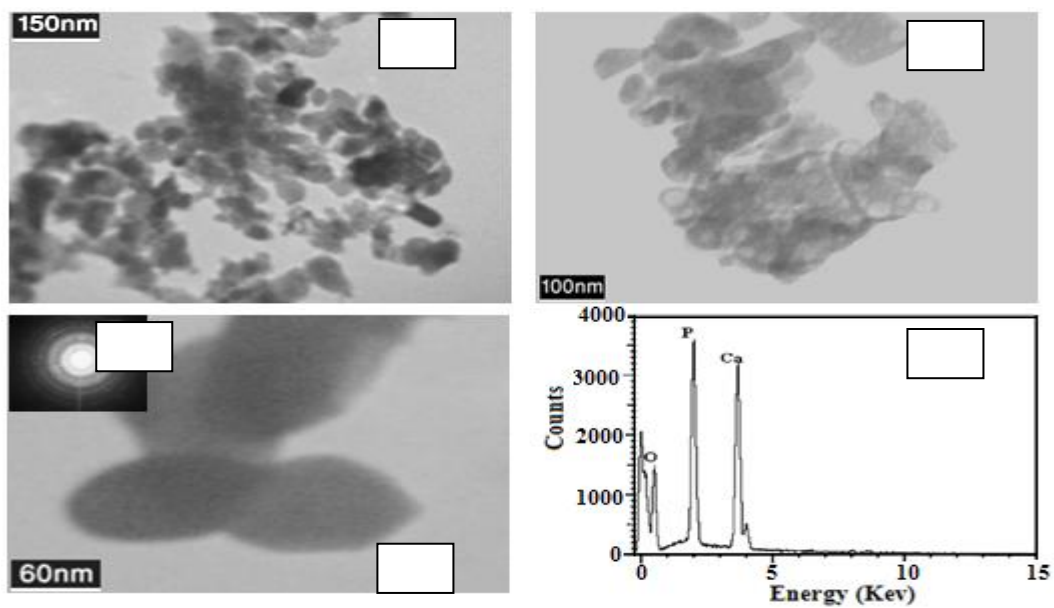
شکل ۱۰- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های a: HA+3%CNTs و b: HA+5%CNTs سنتز شده در دمای ۶۰۰°C.



شکل ۱۱- تصاویر SEM (a) و TEM (b) مربوط به نمونه‌ی HA-5wt%CNTs (شکل ۱۰ در بزرگنمایی بالاتر).



شکل ۱۲- تصویر TEM از چگونگی رشد بلورک‌های هیدروکسی آپاتیت روی سطح نانولوله‌های کربنی.



شکل ۱۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، نانو پودر هیدروکسی آپاتیت در بزرگ‌نمایی‌های (a) $\times 65000$ (b) $\times 155000$ (c) $\times 155000$ (d) الگوی پراش الکترونی (SAED) و (e) طیف سنج تفکیک انرژی (EDAX).