

## سنتز و بررسی تحولات فازی پودر نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت - نقره

حامد ناصرزشکی\*، حمیدرضا رضایی و جعفر جوادیپور

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۱۲/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۱/۰۲/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۱/۰۳/۲۹

### چکیده

در این تحقیق، پودر نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نقره حاوی ۰، ۴ و ۸ درصد وزنی نقره به روش سل-ژل سنتز شد. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده، پایداری حرارتی، ریزساختار، توزیع اندازه ذرات و توزیع عناصر در نانوکامپوزیت‌های سنتز شده از آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آزمون تفرق دینامیکی نور (DLS) و نقشه توزیع عناصر (EDS mapping) استفاده شد. نتایج نشان داد که حضور نقره به عنوان فاز تقویت‌کننده باعث کاهش پایداری حرارتی فاز هیدروکسی آپاتیت شده و میزان تجزیه آن به فاز بتا تری کلسیم فسفات را افزایش می‌دهد. آنالیزهای ریزساختاری نیز نشان می‌دهد که توزیع نقره در زمینه تا ۴ درصد وزنی یکنواخت بوده و اندازه ذرات در ابعاد نانومتر می‌باشند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت، هیدروکسی آپاتیت، نقره، سل-ژل، پایداری حرارتی.

### ۱- مقدمه

محل فصل مشترک استخوان و کاشتنی است. وارد کردن مواد ضد باکتری به همراه کاشتنی یک راه حل مناسب برای حل این مشکل می‌باشد [۵]. از طرفی مطالعات نشان داده است که نقره، خاصیت ضد باکتری مناسبی در برابر طیف وسیعی از باکتری‌های عفونت‌زا دارد [۶،۷]. بنابراین حضور ذرات تقویت‌کننده نقره در زمینه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت علاوه بر افزایش چقرمگی و استحکام مکانیکی، می‌تواند روش مناسبی جهت ممانعت از عفونت‌های ناشی از کاشت این مواد نیز باشد. پودر نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت-نقره، دارای سطح ویژه بالاتری در مقایسه با نمونه‌های معمول میکرومتری می‌باشند. این امر منجر به افزایش سطح تماس آنها با استخوان و بافت بدن شده و لذا علاوه بر بهبود خواص

دلیل اصلی استفاده گسترده از محصولات بر پایه بیوسرامیک هیدروکسی آپاتیت جهت کاربردهای پزشکی و جایگزین استخوان، خواص زیستی منحصر بفرد آنها می‌باشد. هیدروکسی آپاتیت علاوه بر زیست سازگاری و اتصال قوی با استخوان، یک ماده زیست فعال نیز می‌باشد [۱،۲]. با این حال تردی و خواص مکانیکی ضعیف، دامنه کاربرد این مواد را محدود کرده است. تهیه کامپوزیت‌هایی بر پایه هیدروکسی آپاتیت و یک فاز تقویت‌کننده مناسب دیگر مثل ذرات فلزی باعث افزایش چقرمگی این بیوسرامیک‌ها می‌شود [۳،۴]. یکی دیگر از چالش‌های عمده کاشتنی‌های هیدروکسی آپاتیت، احتمال عفونت در

\* عهده‌دار مکاتبات: حامد ناصرزشکی

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۲۹۱، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۲۴۰۲۹۱، پست الکترونیکی: [Zoshki@MetalEng.iust.ac.ir](mailto:Zoshki@MetalEng.iust.ac.ir)

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه در تهیه پودر نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نقره.

شرکت سازنده	جرم مولی (g/mol)	خلوص	ترکیب شیمیایی	ماده
Merck	۲۳۶/۰۸	٪۹۹/۵	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	نیترات کلسیم چهار آبه
Merck	۱۴۱/۹۴	٪۹۹	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	پنتوکسید فسفر
Riedel de Haen	۱۶۹/۸۷	٪۹۹/۸<	AgNO <sub>3</sub>	نیترات نقره
Merck	۴۶	مطلق	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	اتانول

در ادامه مقادیر تعیین شده نیترات نقره نیز که قبلاً به طور کامل در اتانول حل شده است، به آهستگی به محلول مخلوط نیترات کلسیم و پنتوکسید فسفر اضافه شد و مجدداً به مدت یک ساعت هم خورد.

در ادامه پس از افزودن کامل محلول نیترات نقره، یک سل حاوی یون‌های کلسیم، نقره و فسفات بدست می‌آید. سل حاصل به مدت ۲ ساعت هم خورده و سپس به منظور پیرسازی به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد.

در طی مرحله پیرسازی، سل کم کم به ژل تبدیل می‌شود بطوریکه پس از ۲۴ ساعت یک ژل کاملاً سفت و متراکم تشکیل می‌شود. پس از گذشت زمان پیرسازی، ژل بدست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک و با استفاده از هاون کاملاً به پودر تبدیل شد و در ادامه جهت بررسی پایداری حرارتی و تشکیل فازها، در دماهای ۷۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد، با سرعت گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه تحت عملیات حرارتی (با زمان نگهداری ۲ ساعت) قرار گرفت. شناسایی فازهای تشکیل شده به کمک روش پراش اشعه ایکس انجام گرفت.

برای این منظور از دستگاه XRD مدل PW1800 ساخت شرکت فیلیپس و با اشعه CuK<sub>α</sub> (طول موج ۱/۵۴ آنگستروم)، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر و در گستره 2θ = 20 - 800 با step size = 0.040 استفاده شد.

جدول ۱: کد اختصاری نمونه‌های سنتز شده.

درصد وزنی نقره	0	4	8
کد اختصاری	H-SG	4-SG	8-SG

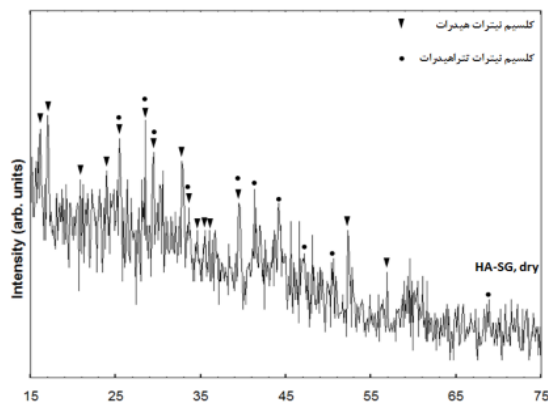
مکانیکی، کارایی نقره به عنوان ماده‌ای ضد باکتری نیز افزایش می‌یابد. از طرفی بافت‌های سخت بدن پستانداران همچون استخوان و دندان بطور عمده از ذرات هیدروکسی آپاتیت نانومتری تشکیل شده است بنابراین استفاده از آپاتیت‌های مصنوعی در ابعاد نانو به عنوان ماده جایگزین استخوان، سبب افزایش یکپارچگی و اتصال آنها با استخوان طبیعی می‌گردد. خواص ضد باکتری هیدروکسی آپاتیت حاوی یون‌های فلزی نقره، روی و مس توسط کیم و همکارانش بررسی شده است [۸].

زیست‌سرامیک‌های ضد باکتری بر پایه HA با افزودن نیترات‌های یون‌های مذکور به روش شیمی تر سنتز شدند. تست‌های ضد باکتری که توسط این گروه تحقیقاتی انجام شد، نشان داد که تنها نمونه‌های HA حاوی نقره، خواص ضد باکتری نشان می‌دهند و نمونه‌های حاوی یون‌های روی و مس فاقد اثرات ضد باکتری هستند. روش سل-ژل آلکوکسیدی روش معمول تر سنتز نانوذرات می‌باشد با این حال گران بودن مواد اولیه آلکوکسیدی یکی از معضلات این روش می‌باشد [۹]. در این پژوهش جهت سنتز پودر نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نقره، از روش سل-ژل کلونیدی استفاده شد که از مزایای آن ارزان تر بودن مواد اولیه نسبت به روش آلکوکسیدی می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

نیترات کلسیم چهار آبه، پنتوکسید فسفر به ترتیب به عنوان پیش ماده‌های تامین یون‌های کلسیم و فسفات و نیترات نقره به عنوان تامین ذرات نقره فلزی در سنتز نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- نقره، استفاده شدند. مشخصات کامل مواد اولیه، خلوص و شرکت سازنده آنها در جدول ۱ گزارش شده است. به منظور تهیه پودر نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نقره با مقادیر مختلف نقره مطابق جدول ۲، ابتدا مقادیر مشخص نیترات کلسیم چهار آبه و پنتوکسید فسفر جهت تهیه محلول‌های یک مولار، به طور جداگانه در اتانول مطلق حل شده و با همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت کاملاً هم خوردند. محلول پنتوکسید فسفر آهسته به محلول حاوی نیترات کلسیم تحت همزن شدید افزوده و به مدت دو ساعت نگهداری شد.

در مواد اولیه می‌باشد که در دماهای بالاتر از  $600^{\circ}\text{C}$  به صورت اکسید کلسیم ظاهر می‌شود.



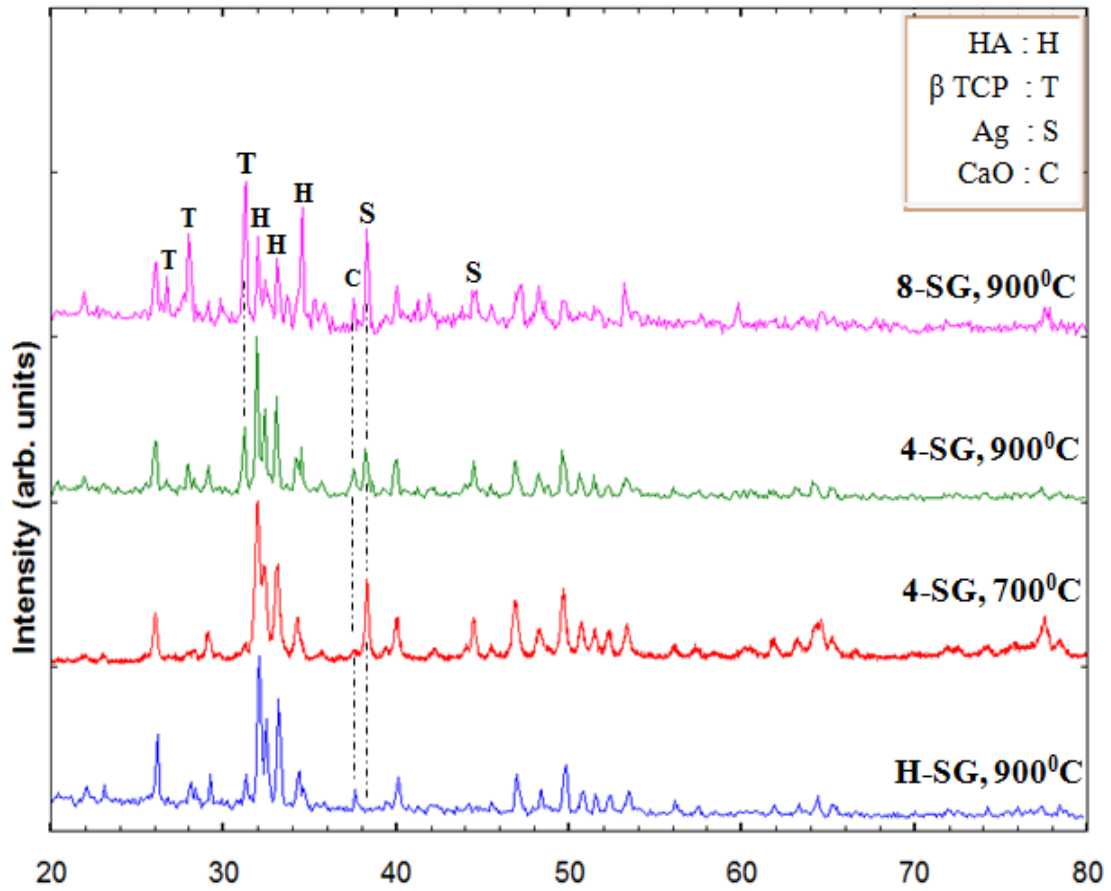
شکل ۱: الگوی XRD نمونه H-SG قبل از کلسیناسیون.

کاهش پایداری حرارتی فاز HA با افزایش درصد نقره را می‌توان به عوامل زیر نسبت داد: اول افزایش نقص کلسیم بدلیل عدم میان کنش کامل نیترات کلسیم و لذا تشکیل هیدروکسی آپاتیت با نقص کلسیم. دوم حضور فاز ثانویه نقره به صورت فلزی. مطالعات نشان می‌دهد که هرگونه فاز ثانوی به همراه HA، باعث کاهش پایداری حرارتی فاز HA می‌گردد [۴،۱۲]. نتیجه دیگری که از الگوهای XRD شکل ۲ بدست می‌آید این است که در نمونه 4-SG با افزایش دما، از شدت پیک نقره کاسته شده است که نشان می‌دهد که با افزایش دما مقداری از نقره در ساختار HA حل شده است. مطالعات نشان می‌دهد که پس از انحلال  $\text{P}_2\text{O}_5$  در اتانول، اکسی الکوکساید فسفر  $(\text{OP}(\text{OEt})_3)$  ایجاد شده که تشکیل این اکسی الکوکساید همراه با آزاد شدن مولکول‌های آب می‌باشد، آب آزاد شده باعث هیدرولیز جزئی  $\text{OP}(\text{OEt})_3$  شده و محصول نهایی هیدروکسیل الکوکساید فسفر  $(\text{OP}(\text{OEt})_{3-x}(\text{OH})_x)$  است. لازم به ذکر است که در تشکیل ژل حضور هیدروکسیل الکوکساید فسفر به خودی خود کافی نیست و شکل‌گیری ژل به خاطر نقش مهم کلسیم نیترات است [۱۰]. از انحلال کلسیم نیترات در اتانول الکوکسی نیترات کلسیم  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot y(\text{OEt})_y)$  تشکیل می‌شود. واکنش میان بین الکوکسی نیترات کلسیم و هیدروکسیل الکوکساید فسفر در هنگام پیرسازی منجر به تشکیل پیوندها  $(-\text{Ca}-\text{O}-\text{P}-)$  و تبدیل سل به ژل مطابق واکنش ۱ می‌گردد [۱۱].

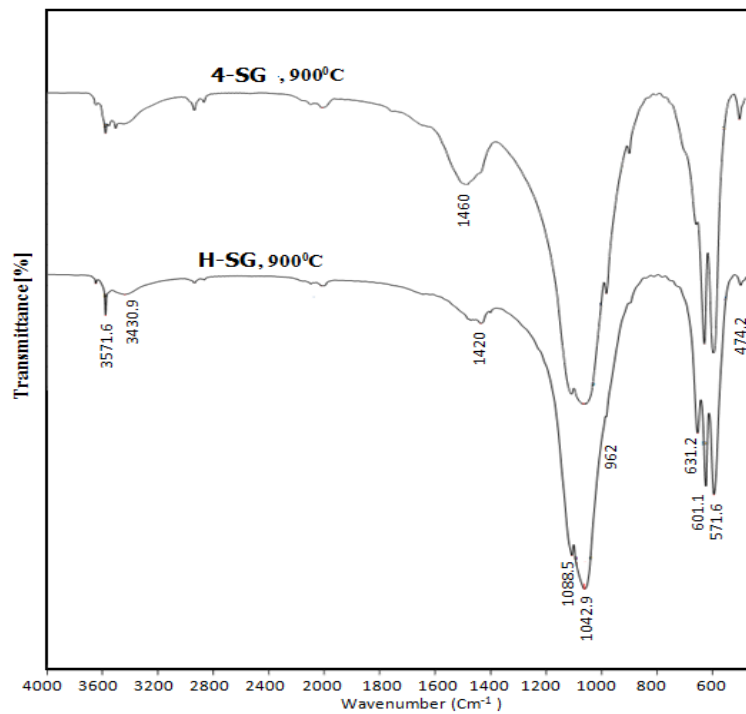
به منظور بررسی پیوندهای شیمیایی نمونه‌ها از دستگاه آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل VERTEX 70 ساخت شرکت بروکر استفاده شد. مشاهده ریزساختار و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Vega Tescan ساخت کشور آلمان) و با الکترون‌های ثانویه انجام گرفت. توزیع اندازه ذرات نیز با روش تفرق دینامیکی نور اندازه‌گیری شد. همچنین نحوه توزیع عناصر در نمونه‌ها به کمک نقشه توزیع عناصر (EDS mapping) دستگاه انجام گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

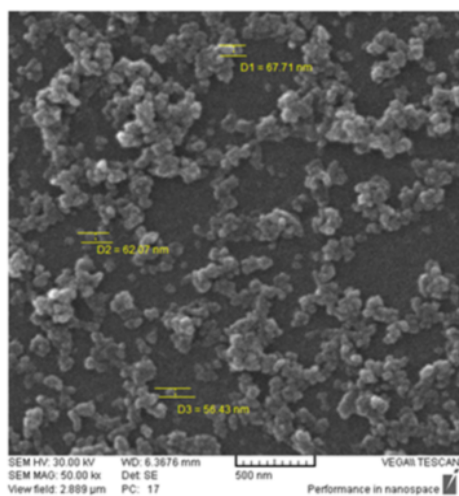
با توجه به اینکه در طی کلسیناسیون، تا دماهای حدود  $600 - 550^{\circ}\text{C}$  گروه‌های آلوکسیدی و نیترات از ساختار خارج می‌شوند لذا برای حصول بلورینگی مناسب و در عین حال خروج کامل عوامل اضافی، دماهای  $700^{\circ}\text{C}$  و بالاتر به عنوان دمای مناسب برای کلسیناسیون و بررسی فازی انتخاب شد. الگوی XRD هیدروکسی آپاتیت به روش سل-ژل پس از خشک کردن ژل و قبل از کلسینه نمودن، در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج تنها فاز کلسیم نیترات را نشان می‌دهد و هیچ یک از پیک‌های مربوط به فاز HA در الگوی XRD مشاهده نمی‌شود. حضور فاز کلسیم نیترات در حالت خشک، عدم میان کنش کامل کلسیم نیترات استفاده شده به عنوان ماده اولیه با پنتا اکسید دی فسفر در هنگام تشکیل ژل را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر تمامی اتم‌های کلسیم موجود در ماده اولیه، در ایجاد پیوندهای Ca-O-P در ژل تشکیل شده شرکت نکرده و بخشی از آن به صورت واکنش نکرده باقی می‌ماند. به منظور بررسی تحولات فازی و نقش افزودن فاز ثانویه نقره بر پایداری حرارتی فاز HA، نمونه‌های تهیه شده در دماهای  $700^{\circ}\text{C}$  و  $900^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد کلسینه شدند. شکل ۲ الگوهای XRD نمونه‌های کلسینه شده در دما  $900^{\circ}\text{C}$  و همچنین الگوی نمونه 4-SG کلسینه در  $700^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های کلسینه شده در  $900^{\circ}\text{C}$ ، با افزایش درصد نقره، تجزیه فاز HA به فاز  $\beta$  TCP افزایش می‌یابد بطوریکه در نمونه 8-SG فاز  $\beta$ -TCP غالب است. از طرفی حضور فاز CaO نیز ناشی از عدم واکنش بخشی از کلسیم نیترات‌ها



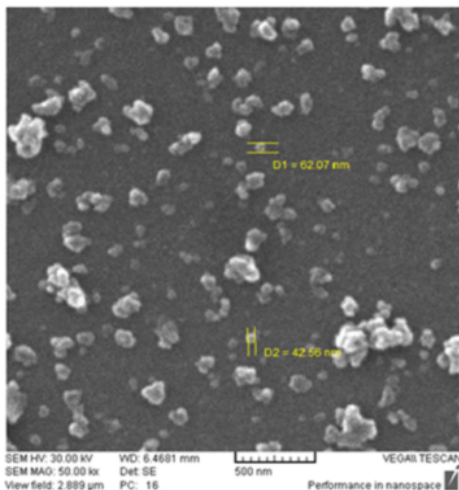
شکل ۲: الگوهای XRD نمونه‌های سنتز شده در پس از کلسیناسیون در ۷۰۰ °C و ۹۰۰ °C.



شکل ۳: طیف‌های FTIR نمونه‌های 4-SG و H-SG پس از کلسیناسیون در ۹۰۰ °C.

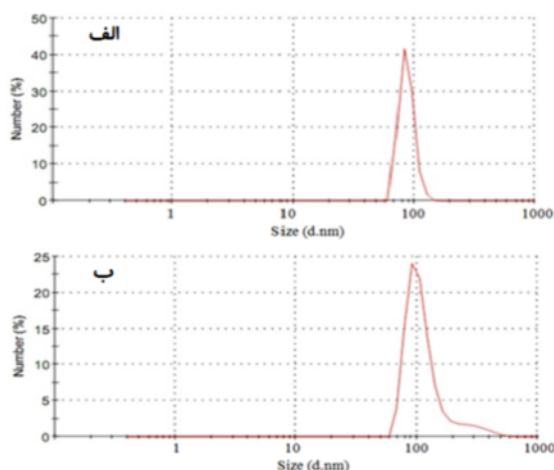


(الف)

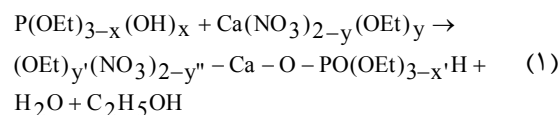


(ب)

شکل ۴: تصاویر SEM نمونه‌های، الف) H-SG و ب) 8-SG.



شکل ۵: اندازه و توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های، الف) 4-SG و ب) 8-SG.

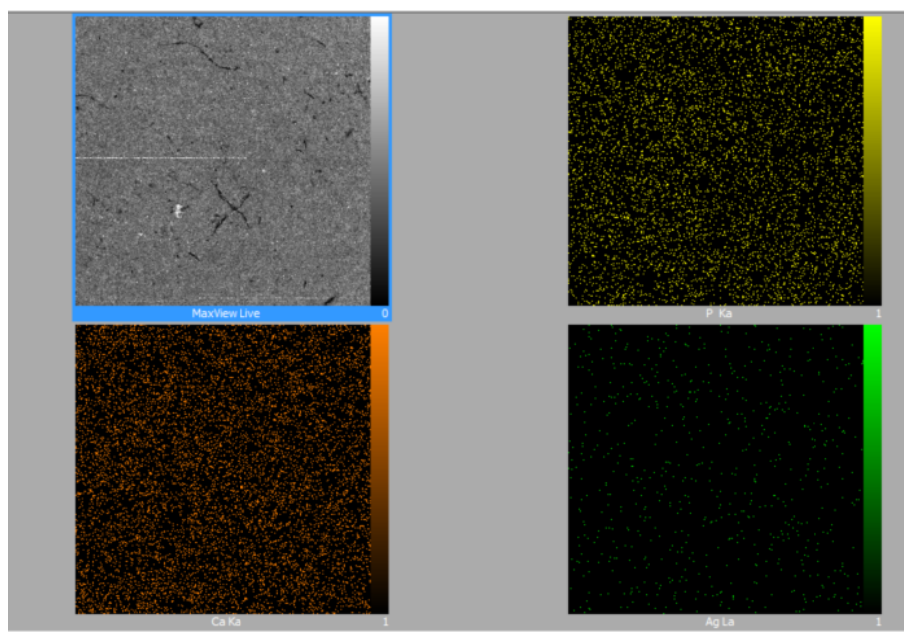


بخشی از کلسیم نیترات‌ها در واکنش شرکت نکرده و طی کلسیناسیون در بالاتر از  $600^\circ C$  به فاز اکسید کلسیم (CaO) تبدیل می‌شود. نیترات نقره نیز در دماهای بالاتر از  $444^\circ C$  به فاز نقره فلزی تبدیل می‌شود.

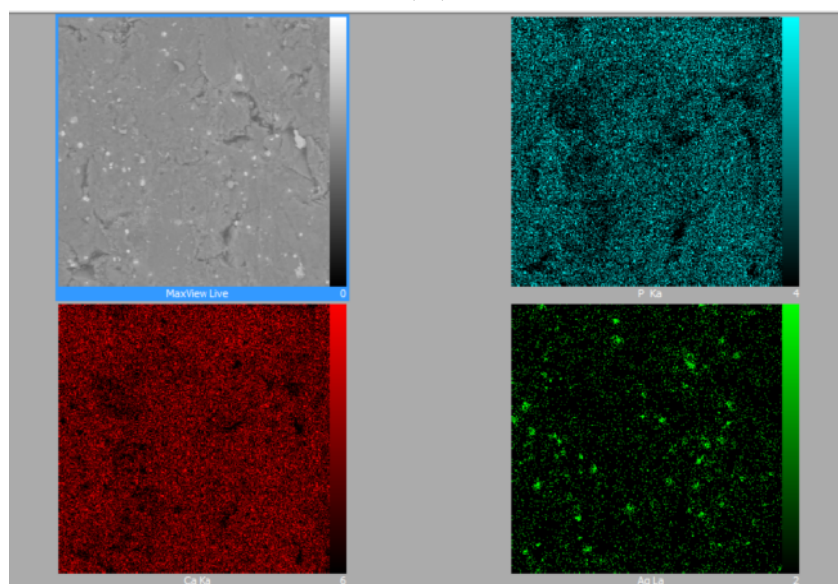
طیف‌های FTIR نمونه‌های H-SG و 4-SG پس از کلسیناسیون در دمای  $900^\circ C$  در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در نواحی عدد موجی تقریبی  $474$ ،  $571$  و  $601\text{ cm}^{-1}$  مربوط به حرکات خمشی پیوندهای O-P-O در گروه‌های فسفات ( $PO_4^{3-}$ ) و پیک‌های موجود در نواحی  $962$ ،  $1043$  و  $1088\text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده وجود پیوندهای کششی P-O گروه‌های فسفات در شبکه هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد.

پیک‌های موجود در  $1421\text{ cm}^{-1}$  و  $1444\text{ cm}^{-1}$  وجود گروه‌های کربنات ( $CO_3$ ) را نشان می‌دهند. البته با توجه به دمای کلسیناسیون نمونه‌ها ( $900^\circ C$ ) این گروه‌های کربناتی غیرساختاری بوده و ناشی از جذب آنها از اتمسفر هوا بر روی سطح نانوذرات هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشد. پیک‌های ظاهر شده در  $631$  و  $3571\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب معرف حرکات ارتعاشی و کششی پیوند O-H یون‌های هیدروکسیل موجود در ساختار هیدروکسی‌آپاتیت می‌باشند. تصاویر SEM نمونه‌های H-SG و 8-SG پس از کلسیناسیون در  $600^\circ C$  در شکل ۴ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که اندازه ذرات زیر  $100\text{ nm}$  بوده و از طرفی آگلومراسیون نیز در ذرات سنتز شده مشاهده می‌شود. نتایج نقشه EDS نشان می‌دهد که در نمونه 4-SG حاوی ۴ درصد وزنی نقره، توزیع یکنواختی از نقره برقرار است با این حال با افزایش درصد نقره، توزیع نقره در زمینه هیدروکسی‌آپاتیت غیر یکنواخت‌تر می‌شود (شکل ۶).

نتایج توزیع اندازه ذرات نمونه‌های 4-SG و 8-SG در شکل ۵ نشان می‌دهد که توزیع نسبتاً یکنواخت بوده و اندازه ذرات زیر  $100\text{ nm}$  می‌باشد.



(الف)



(ب)

شکل ۶: نقشه EDS نمونه‌های الف (4-SG و ب) 8-SG.

۴ درصد وزنی، یکنواخت است با این حال یکنواختی توزیع نقره در زمینه با افزایش درصد نقره کاهش می‌یابد.

### مراجع

- [1] J.W. Nicholson, *Bull. Mater. Sci.*, **32**, 2009, 465.  
 [۲] مهدی سادات شجاعی، "هیدروکسی آپاتیت: نانوذرات معدنی استخوان (خواص، کاربردها و روش‌های ساخت)", سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی، تهران، ۱۳۸۹.  
 [3] L.L. Hench, *J. Amer. Cer. Soc.*, **81**, 1998, 1705.

### ۴- نتیجه‌گیری

پودر نانوکامپوزیتی هیدروکسی آپاتیت- نقره با موفقیت به روش سل-ژل کلوئیدی سنتز شد. با افزایش درصد نقره، پایداری حرارتی فاز HA کاهش می‌یابد بطوریکه در نمونه حاوی ۸ درصد وزنی نقره، در بالاتر از  $900^{\circ}\text{C}$ ، عمدتاً به فاز TCP تبدیل می‌شود. اندازه ذرات ریزتر از  $100\text{ nm}$  بوده و ذرات توزیع یکنواختی دارند. ضمن اینکه توزیع عنصر نقره فلزی در زمینه نانوذرات هیدروکسی آپاتیت، تا

- [9] K.P. Sanosh, *Current Applied Physics*, **10**, 2010, 68.
- [10] A. Costescu, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **5**, 2010, 989.
- [11] M. Darroudi, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **5**, 2010, 29.
- [12] S. Salehi, M.H. Fathi, *Ceramics International*, **36**, 2010, 1659.
- [4] J. Qu, *J. Biomedical Materials Research*, **97**, 2011, 345.
- [5] V.K. Sharma, *Advances in Colloid and Interface Science*, **145**, 2009, 83.
- [6] J.S. Kim, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, **3**, 2007, 95.
- [7] C. Mardziah, *Trends Biomater. Artif. Org.*, **32**, 2009, 105.
- [8] G. Qian, *Materials Research Bulletin*, **43**, 2008, 3463.