

# تهیه نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- نانولوله کربنی به روش سنتز درجا و بررسی مورفولوژی و ریزساختار آن

جعفر جعفری پورمبیدی\*، اسماعیل صلاحی\*\*، زیارتعلی نعمتی\*\*\* و محمد حسن امین\*\*  
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران  
پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی  
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف

(دریافت مقاله: ۱۳۸۹/۶/۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۹/۷)

چکیده -  
SDS  
UV-Vis  
(FTIR)  
SDS  
°C  
DSC UV-Vis Raman FTIR TEM/SAED/EDX SEM XRD  
SDS  
XRD  
DSC  
TEM  
nm  
واژگان کلیدی:

\*\*\* - دانشیار

\*\* - استادیار

\* - دانشجوی کارشناسی ارشد

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۰، شماره ۱، بهار ۱۳۹۰ (استقلال)

# In-situ Preparation of Hydroxyapatite-Carbon Nanotubes Nanocomposite and Investigation of its Microstructure and Morphology

J. Jaafaripour Maybody, E. Salahi, A. Nemati and M.H. Amin

Department of Materials Engineering, Science and Research Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran

Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

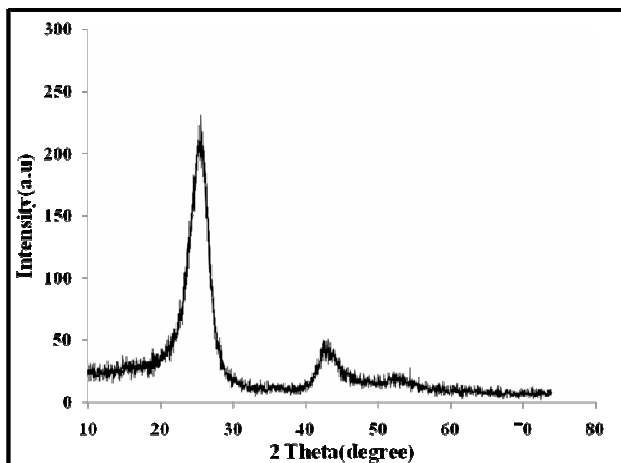
**Abstract:** *In the present study, in-situ synthesis of carbon nanotube/hydroxyapatite nano composite powder with stable homogeneous dispersions of carbon nanotubes (CNTs) was carried out using surfactant as dispersing agent. By applying sol-gel method, dispersion in the hydroxyapatite matrix and its effects on the microstructure were investigated. The chemical and phase composition, structure and morphological and size analyses were performed using XRD, FT-IR, SEM, TEM/SAED/EDX, Raman, UV-Vis spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The influences of different dispersing agents (sodium dodecyl sulfate, SDS) as a benchmark for future dispersion experiments and excitation wavelength are discussed and the results are compared to the commonly used UV-Visible spectroscopic analysis. The results indicated that synthesis of hydroxyapatite particles in the presence of the carbon nanotubes had the best homogenization of the carbon nanotube dispersion and faster crystallization of hydroxyapatite, and the use of SDS for dispersion carbon nanotubes at hydroxyapatite matrix rendered formation of hydroxyapatite coating on CNTs surface. The average crystallite size of heat-treated (at 600°C) samples, estimated by Scherrer's equation, was found to be ~50-60 nm that was confirmed by TEM.*

**Keywords:** *Nanocomposite; Dispersion; Electron microscope; Morphology.*

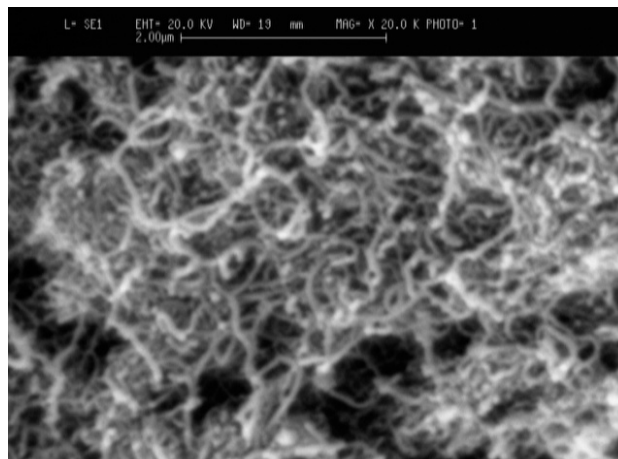
## ۱- مقدمه

به ویژگیهای مورد نظر در کامپوزیتهای حاوی نانولوله کربن وابسته به دیسپرز شدن یکنواخت نانولوله‌ها در ماتریس است. یکی از روشهای مناسب برای افزایش برهم کنش بین ماتریس و تقویت کننده و دیسپرز شدن هموزن تقویت کننده در ماتریس، ایجاد گروه‌های عاملی روی سطح تقویت کننده است. مهمترین عضو گروه آپاتیتها کلسیم هیدروکسی آپاتیت با فرمول  $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2, HA)$  است که در حوزه‌های مختلفی از زیست شناسی، زمین شناسی، علم مواد و پزشکی کاربرد دارد. کلسیم هیدروکسی آپاتیت، یا آن طور که اغلب از آن نام برده می‌شود هیدروکسی آپاتیت، به عنوان جز اصلی تشکیل دهنده استخوان و دندان از معدود بلورهایی است که به مقدار زیاد در بدن موجودات زنده وجود دارد و با توجه به قدرت زیست سازگاری مناسب این ماده با بدن می‌توان از آن به عنوان جایگزینی مناسب برای استخوانها یا دندانهای آسیب دیده به عنوان کاشتنی استفاده کرده [۱-۴]. زیست فعالی HA منجر به 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 به عنوان جانشین استخوان

از آنجایی که نانولوله‌های کربن دارای ویژگیهایی عالی از قبیل خواص مکانیکی، شیمیایی، گرمایی و الکتریکی‌اند و علاوه بر این ویژگیهای مواد نانو سایز (نانو متری) نیز دارا هستند، این مواد به عنوان مواد پیشرفته جدیدی که دارای کارایی بالا در زمینه‌های الکترونیک، کامپوزیت، کاتالیست و پیل‌های سوختی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی به دلیل دانسیته پایین (حدود  $2\text{g/cm}^3$ ) و مدول الاستیک بالای خود (حدود  $1/8\text{TPa}$ ) مواد امید بخش برای کاربرد به عنوان تقویت کننده کامپوزیتها هستند. به همین دلیل در سالهای اخیر از این مواد برای تقویت کننده در کامپوزیتهای زمینه پلیمری، فلزی و سرامیکی استفاده شده است. وقتی از یک ماده تقویت کننده در ماتریس استفاده می‌شود، فصل مشترک ماتریس و جز تقویت کننده دارای اهمیت زیادی‌اند. نانولوله‌های کربنی به علت اندازه نانو متری و سطح ویژه بالایی ( $>1000\text{m}^2/\text{g}$ ) که چندین برابر بزرگتر از فیبرهای معمولی است، به شدت آگلومره می‌شوند که این آگلومره شدن و عدم پراکنده شدن آنها در زمینه منجر به کاهش ویژگیهای کامپوزیت می‌شود. بنابراین، دستیابی



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نانولوله کربن مورد استفاده



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی نانولوله کربن مورد استفاده

شده در این پروژه، شامل بررسی رفتار پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی در زمینه هیدروکسی آپاتیت و بررسی مکانیزم آنها و سنتز درجا کامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- نانولوله کربن به روش سل-ژل و تاثیر افزودن نانولوله‌ها بر مورفولوژی و استحاله فازی HA است.

## ۲- فعالیتهای تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه مورد استفاده

در کار حاضر، برای سنتز پودر نانوکامپوزیت از مواد اولیه شامل نیترات کلسیم و پتتا اکسید فسفر، نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT)، SDS و اتانول استفاده شد. برای تهیه سل هیدروکسی آپاتیت از نیترات کلسیم چهارآبه  $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$  و  $P_2O_5$  تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. نانولوله کربن چند دیواره مورد استفاده در این کار از شرکت پلاسما راکم آلمان تهیه شد که قطر و طول آنها به ترتیب  $10-30\text{ nm}$  و  $1-10\text{ }\mu\text{m}$  است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و الگوی پراش اشعه ایکس نانولوله کربنی مورد استفاده در این کار به ترتیب در شکل‌های (۱) و (۲) مشاهده می‌شود. برای جهت پراکنده کردن نانولوله‌ها کربنی در محیط محلول، از سورفکتانت SDS که یک سورفکتانت آنیونی با فرمول شیمیایی  $Na_4OS_{25}H_{12}C$  است استفاده شده است. هر مولکول SDS شامل یک زنجیره با ۱۲ اتم کربن است که به

است. زمانی که هیدروکسی آپاتیت در بدن کاشته می‌شود هیچ نوع اثر سمی، ورم و پاسخ منفی (دفع هیدروکسی آپاتیت) از طرف بدن مشاهده نمی‌شود [۵]. باید توجه داشت که یکی از جدی‌ترین موانع در راه گسترش وسیع بیوسرامیک‌هایی چون هیدروکسی آپاتیت، تری کلسیم فسفات و... خواص مکانیکی ضعیف این بیوسرامیک‌ها در مقایسه با استخوان طبیعی است [۱ و ۳]. به همین دلیل تلاش‌های گسترده و وسیعی در جهت بهبود خواص مکانیکی این مواد بیوسرامیکی صورت گرفته است. یک ایده برای بهبود این خواص، ساخت و تهیه مواد کامپوزیتی در مقیاس میکرو و نانو و همچنین استفاده از تقویت کننده‌هایی نظیر ذرات ثانویه، ویسکرها، الیاف بلند، پراکنده کردن ذرات فلزی در زمینه و نانولوله‌های کربنی اند [۲-۵]. در این راستا بسته به روش فراوری و آماده سازی پودر خواص مذکور تحت تأثیر قرار می‌گیرد. با کنترل بر روی مواد اولیه مصرفی و پارامترهای آماده سازی پودر و در نهایت اندازه و شکل ذرات و توزیع اندازه ذرات و کنترل پدیده آگلومراسیون می‌توان خواص پودر HA حاصل را بهبود داد [۹]. روش سل-ژل از مزایایی نظیر سنتز پودرهایی با خلوص بالا، ترکیب همگن، دمای سنتز پایین و تهیه پودرهای در مقیاس نانو نسبت به روش‌های دیگر برخوردار است [۱۰]. هیدروکسی آپاتیت سنتز شده به روش سل-ژل در مقایسه با دیگر روش‌های سنتز آن به دلیل عدم ایجاد یونهای کربناتی در ساختار کریستالی آن، از بیواکتیویته بالاتری برخوردار است [۱۳ و ۱۴]. تحقیق انجام

Perkin Elmer Spectrum 2000, Norwalk CT برای بررسی پیوندهای بین مولکولی و تعیین مکانیزم پراکنده شدن نانولوله‌ها استفاده شد. اندازه بلورکها (D) با استفاده از فرمول شرر<sup>۳</sup> تخمین زده شده است [۶] معادله (۱).

$$D = K\lambda/B_{1/2}\text{Cos}\theta \quad (1)$$

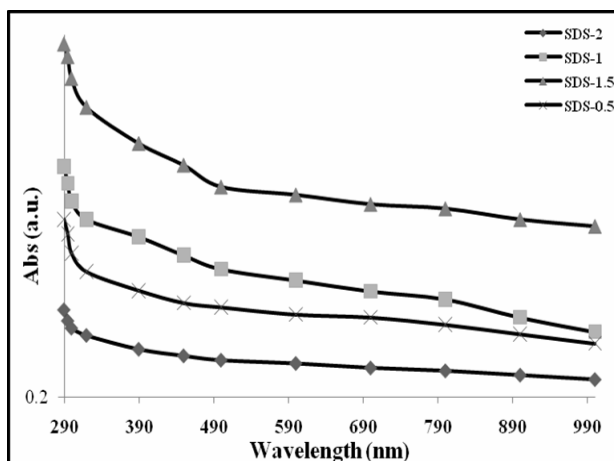
و همچنین درجه بلورینگی پودر از معادله (۲) محاسبه شد [۶]  

$$X_c = 1 - (V_{112/300} - I_{300}) \quad (2)$$
 در این معادله،  $X_c$  درجه بلورینگی پودر،  $V_{112/300}$  عمق دره قله‌های پراش و  $I_{300}$  شدت قله است.

### ۲-۳- روش آزمایش

#### ۲-۳-۱- آماده سازی نانولوله‌های کربنی

این کار تحقیقاتی شامل دو مرحله است. مرحله اول شامل آماده سازی نانولوله‌های مصرفی و مرحله دوم و نهایی شامل سنتز نانوکامپوزیت به صورت درجاست. در مرحله اول برای پراکنده کردن نانولوله‌ها، از روش سورفکتانت SDS استفاده شد. برای این منظور، ابتدا درصد بهینه سورفکتانت در مقدار ثابت CNT تعیین شد و سپس با استفاده از درصد بهینه به دست آمده، مقدار بهینه نانولوله، به دست آمد. در این کار در مرحله اول محلولهایی از SDS با غلظت ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی تهیه شد. سپس به تمام محلول مقدار ۰/۱ گرم نانولوله کربن اضافه شد. با استفاده از تکنیک UV-Vis بهترین محلول انتخاب شد. در مرحله دوم، به بهترین محلول به دست آمده از هر یک، مقادیر ۰/۵، ۰/۱، ۱/۵ و ۲ گرم نانولوله اضافه شد و با استفاده از UV-Vis مقدار بهینه نانولوله کربن تعیین شد. برای بررسی گروه‌های سطحی تشکیل شده بر سطح نانولوله‌ها و مکانیزم پراکنده شدن آنها، از تکنیک‌های طیفسنجی مادون قرمز، طیفسنجی رامان استفاده شد. نمودار طیفسنجی UV-Vis نمونه‌های با ۰/۱ درصد CNT و مقادیر ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی SDS در محلول آبی در شکل (۳) مشاهده می‌شود. برای بررسی چگونگی پراکنده شدن نانولوله‌ها در محیط آبی از تکنیک UV-Vis استفاده شد. نانولوله‌های کربنی آگلومره



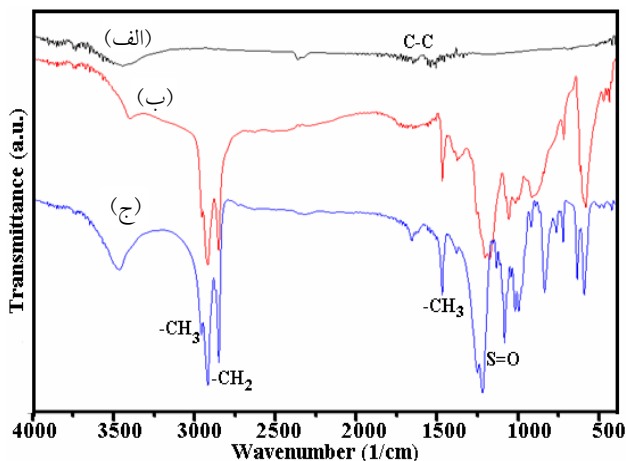
شکل ۳. نمودار طیف سنجی UV-Vis محلولهای حاوی ۰/۱ درصد CNT با درصدهای مختلف SDS.

گروه سولفات متصل شده است. این مولکولها دارای ویژگی آمفیفیلیک (ویژگی آبدوستی و صابون مانند) است [۱۵].

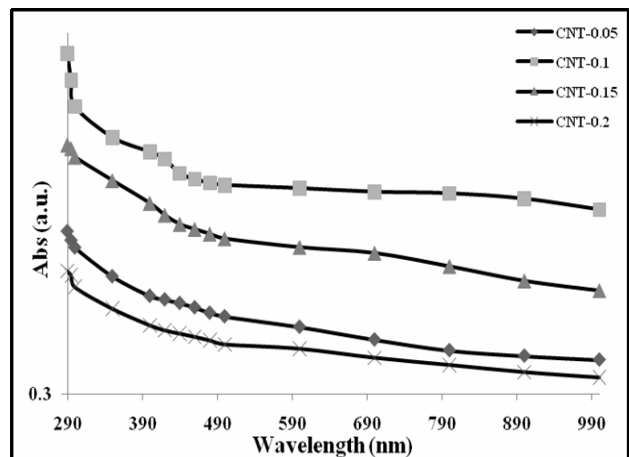
#### ۲-۲- تجهیزات مورد استفاده

ترکیب فازی، اندازه بلورکها و مقدار بلورینگی پودر با پراش اشعه ایکس دستگاه XRD زمینس آلمان با طول موج اشعه ایکس  $\text{CuK}\alpha$  برابر با  $1.54056 \text{ \AA}$  بررسی شد. برای بررسی ریزساختار پودرها از میکروسکوپی الکترونی روبشی SEM و XL30 فیلیپس هلند و عبوری با بزرگنماییهای بالا HRTEM، CM200FEG همراه الگوی پراش (SAED) و تجزیه توزیع انرژی پرتو ایکس (EDAX) و همچنین رفتار گرمایی نمونه‌ها توسط DSC (ساخت کشور انگلستان مدل PL-STA-1640) انجام شد.

در این تحقیق، از دستگاه طیفسنجی رامان مدل آلمگا<sup>۲</sup> در دمای اتاق و در محیط Ar با طول موج ۵۱۴/۵ نانومتر استفاده شد این تکنیک روش مناسبی برای تشخیص مواد کربنی است. رفتار پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیفسنج UV-Vis (Perkin elmer-Lambda 25) در محدوده طول موجهای ۲۹۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر بررسی شد و از دستگاه طیفسنجی تبدیل فوری مادون قرمز مدل



شکل ۵- طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (الف) CNT، (ب) CNT+1%w SDS و (ج) SDS



شکل ۴- نمودار طیف سنجی UV-Vis محلولهای حاوی درصدهای مختلف CNT در حضور ۱/۵ درصد SDS

برای بررسی مکانیزم جذب SDS روی سطح نانولوله‌ها در محیطهای آبی، از طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. وقتی نانو لوله‌ها در برابر اشعه مادون قرمز قرار می‌گیرند، اختلاف حالت بار بین اتمهای کربن باعث تشکیل دوقطبیهای الکتریکی می‌شود. وجود این دوقطبیها تولید سیگنالهایی می‌کند که به صورت طیف مشاهده می‌شود [۱۹]. تقارن بالا در نانو لوله‌های کربنی اولیه (CNT) تولید سیگنالهای ضعیف مادون قرمز می‌کند که علت آن اختلاف ناچیز حالت بار بین اتمهای کربن است. بدین منظور، از سورفکتانت SDS و نانولوله‌کربنی پراکنده شده در محلول آبی ۱gr/lit<sup>۰</sup> SDS تحلیل FTIR صورت گرفت. در شکل (۵)، منحنیهای (الف)، (ب) و (ج) به ترتیب طیف مادون قرمز CNT، CNT+1%w SDS و SDS را نشان می‌دهند. پیوندهای بسیار قوی  $2920\text{cm}^{-1}$  و  $2850\text{cm}^{-1}$  در منحنی (ج) به ترتیب به علت کششهای نامتقارن و متقارن گروههای متیلن ( $-\text{CH}_2-$ ) است. پیوند در  $2955\text{cm}^{-1}$  نیز نشان دهنده 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  $1379\text{cm}^{-1}$  و  $1469\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود [۱۷]. طیف مادون قرمز SDS خالص همچنین قله‌هایی در محدوده  $1083\text{cm}^{-1}$  و

شده در ناحیه طیف نور مرئی فعال نیستند. تنها نانولوله‌های مجزا از یکدیگر در این ناحیه دارای جذب‌اند. بنابراین استفاده از طیف جذبی UV-Vis تکنیک مناسبی برای بررسی رفتار پراکنده شدن نانولوله‌های کربنی است [۱۶]. برای آماده سازی نمونه‌ها، از محلولهای بهینه تهیه شده، مقدار ۲cc برداشته و سپس با استفاده از آب مقطر حجم آن به  $100\text{cc}$  رسانده شد تا نور بتواند از محلول عبور کند. طیفهای به دست آمده از هر محلول رسم و رفتار پراکنده شدن آنها مورد بررسی قرار گرفت. در اینجا دیده می‌شود که با افزایش SDS تا ۱/۵ درصد وزنی، میزان جذب تا ۲۵٪ افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر SDS کاهش قابل توجهی در جذب مشاهده می‌شود. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده مقدار بهینه SDS برای پراکنده کردن نانولوله‌ها، ۱/۵ درصد وزنی است. برای تعیین درصد بهینه CNT، مقادیر مختلف CNT در محلول حاوی ۱/۵ درصد SDS پراکنده شد. نمودار طیف سنجی UV-Vis نمونه‌های با ۱/۵ درصد SDS و مقادیر ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ درصد CNT در شکل (۴) مشاهده می‌شود. با افزایش CNT تا ۰/۱ درصد، میزان جذب تا ۴۲٪ افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر آن تا ۰/۲ درصد میزان جذب تا ۴۲٪ کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار بهینه CNT در محلول حاوی ۱/۵ درصد SDS، ۰/۱ گرم است.

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 به دست آمده از UV-Vis و FTIR نیز تطابق دارد.

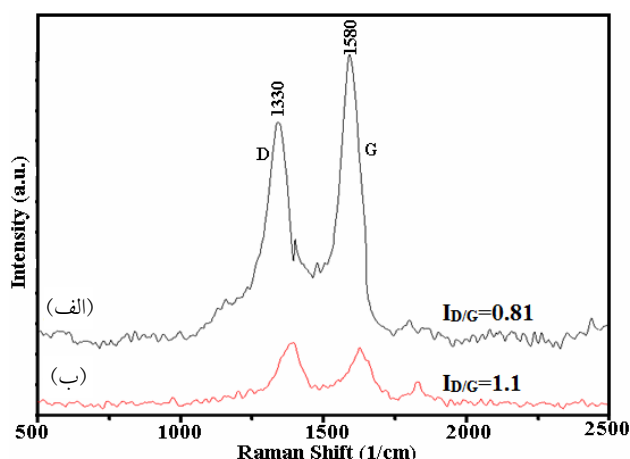
### ۲-۳-۲- سنتز پودر نانوکامپوزیت هیدروکسی آپاتیت- نانولوله کربن

در مرحله دوم محلول‌های  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{P}_2\text{O}_5$  در اتانول به عنوان پیش ماده‌های تامین کننده Ca و P تهیه شد. نسبت‌های استوکیومتری این پیش ماده‌ها طوری در نظر گرفته شدند که در نهایت پودری با نسبت ۱/۶۷ حاصل شود. در ابتدا به طور همزمان درون دو ظرف جداگانه‌ای پودرهای  $\text{P}_2\text{O}_5$  و نیترات کلسیم آبدار در اتانول توسط همزن مغناطیسی به مدت نیم ساعت با سرعت بالایی همزده شد. سپس سل حاوی فسفر، به صورت قطره قطره به سل کلسیم اضافه شد سل حاصل به مدت ۳۰ دقیقه توسط همزن با سرعت بالا به خوبی هموزن شد. نانولوله‌های کربنی که در مرحله اول آماده سازی شده‌اند به ظرف سل مرحله دوم اضافه شدند، و سل نهایی به مدت ۵ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای محیط همزده شد تا یک ژل سیاه رنگی تشکیل شد، که به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط به حال خود رها شد تا واکنش‌های مورد نظر انجام گیرد. بعد از خشک کردن ژل‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد و عملیات خردایش، پودرهای نهایی با ۲ ساعت ماندگاری در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد سنتز شدند (در اتمسفر آرگون).

### ۳- نتایج و بحث

در شکل (۷) الگوی پراش اشعه X مربوط به ژل خشک شده نمونه HA-CNTs همراه با تصویر SEM آن مشاهده می‌شود. در الگوی XRD هیچ گونه قله‌ای که مربوط به HA باشد مشاهده نمی‌شود و ساختار آمرف ژل را تایید می‌کند و این قله‌ها بیشتر مربوط به نیترات کلسیم است. در شکل (۸)

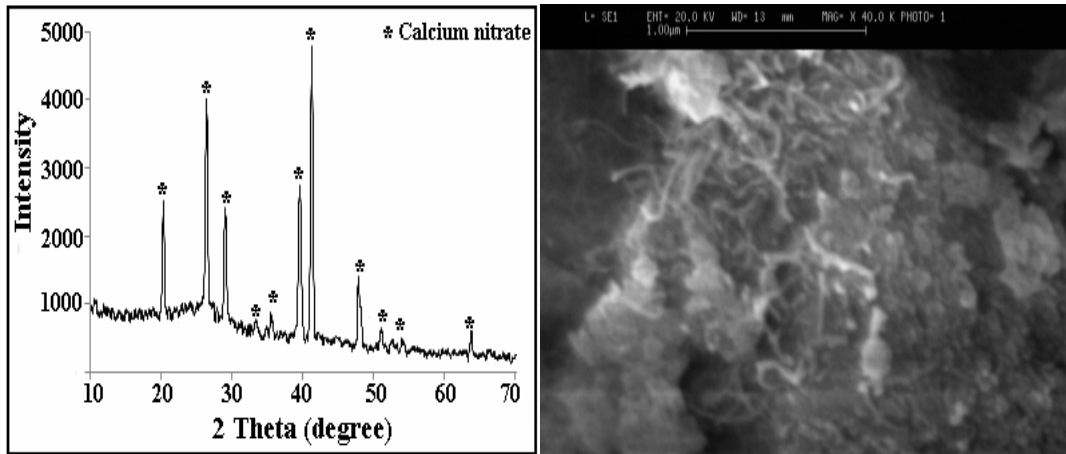
مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۰، شماره ۱، بهار ۱۳۹۰ (استقلال)



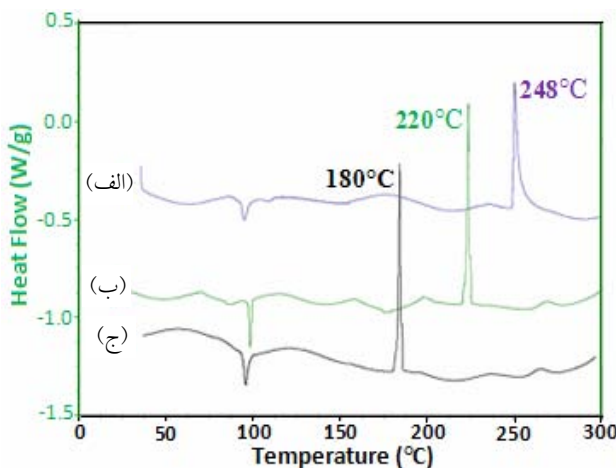
شکل ۶- طیف سنجی رامان (الف) CNT و (ب) CNT-SDS.

$1220 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد که بیان کننده مد ارتعاشی کششی گروه‌های اسید سولفونیک ( $\text{S}=\text{O}$ ) موجود در SDS است [۱۸]. در منحنی (ب) مشاهده می‌شود که ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن  $-\text{CH}_2-$  ثابت باقی مانده در حالی که شدت نسبی ارتعاشات نامتقارن کششی  $-\text{CH}_3-$  در  $2955 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. همچنین در این طیف مشاهده می‌شود که شدت پیوندهای نشان دهنده ارتعاشات خمشی کاهش یافته است. همچنین دیده می‌شود که شدت مد ارتعاشی کششی گروه‌های اسید سولفونیک ( $\text{S}=\text{O}$ ) به شدت کاهش یافته است. با توجه به نتایج به دست آمده، مکانیزم جذب SDS روی سطح CNT را می‌توان به برهمکنش فصل مشترکی پیوندهای گروه‌های متیل و گروه‌های اسید سولفونیک با CNT نسبت داد.

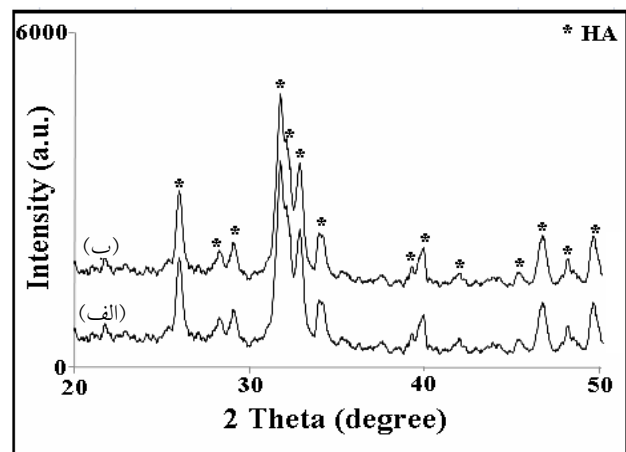
برای بررسی گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی سطح نانولوله‌ها، از طیف سنجی رامان استفاده شد. در شکل (۶) مشاهده می‌شود که نسبت  $I_D/I_G$  در نانولوله‌هایی که با استفاده از SDS پراکنده شده‌اند ( $I_D/I_G=1.1$ ) نسبت به نانولوله‌های اولیه ( $I_D/I_G=0.81$ )، افزایش یافته است که این نشان دهنده ایجاد عیوب ساختاری و یا گروه‌های عاملی بر روی سطح نانولوله‌هاست [۲۰]. افزایش نسبت  $I_D/I_G$  در نانولوله‌های پراکنده شده با استفاده از SDS نسبت به نانولوله‌های اولیه را می‌توان به ایجاد گروه‌های متیل و گروه‌های اسید سولفونیک بر سطح



شکل ۷- منحنی پراش اشعه ایکس (XRD) و تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مربوط به ژل خشک شده HA-5%CNTs.



شکل ۹- نتایج تحلیل DSC از نمونه‌های (الف) CNT+0.5%w، (ب) CNT+1%w SDS و (ج) CNT+1.5%w SDS.



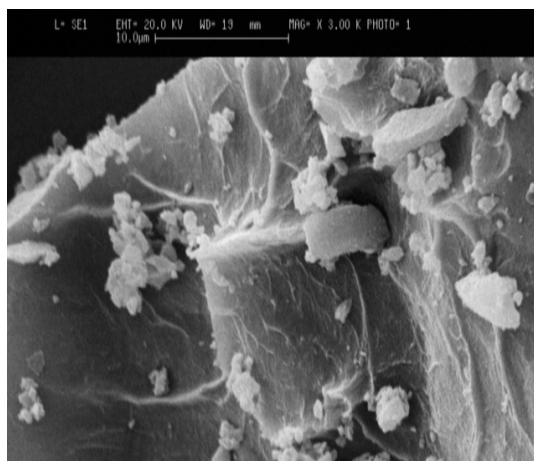
شکل ۸- منحنیهای پراش اشعه ایکس از (الف) پودر HA (به عنوان مرجع) و (ب) HA-CNTs سنتز شده در دمای ۶۰۰°C

۶۰۰°C افزایش یافته که می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش نانولوله کربن، اندازه کریستالها کاهش می‌یابد. مقدار درجه بلورینگی محاسبه شده با استفاده از معادله (۲) ۹۱٪ یعنی نزدیک به رشد کامل است. حضور نانولوله‌های کربنی در زمینه هیدروکسی آپاتیت با دو مکانیزم احتمالی می‌تواند شروع کریستالیزاسیون را سرعت بخشد. شکل (۹) نتایج تحلیل گرمایی DSC را که تأیید کننده این مطلب است نشان می‌دهد (نمونه‌ها با سرعت ۱۰°C/min تا دمای مورد نظر گرما داده شد). کریستالیزاسیون وابستگی شدیدی به نفوذ دارد، بنابراین حضور CNTs با سطح ویژه بالا در زمینه HA باعث افزایش

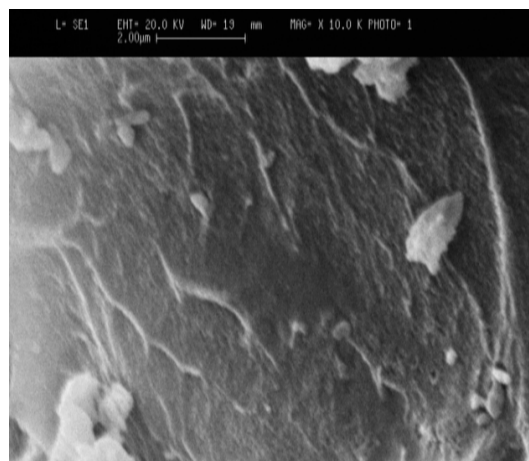
الگوی XRD مربوط به پودرهای سنتز شده هیدروکسی آپاتیت (به عنوان مرجع) و هیدروکسی آپاتیت - نانولوله کربن با نسبت استوکیومتری  $Ca/P=1.67$  در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود. عمده فازهای تشکیل شده در دمای ۶۰۰°C هیدروکسی آپاتیت است. از روی پهنای قله و با استفاده از معادله شرر میانگین اندازه بلورک‌های HA در حدود ۵۰ نانومتر تخمین زده می‌شود که تصاویر TEM نیز تأیید کننده آن است. به راحتی می‌توان تشخیص داد که قله‌های XRD از درجه کریستالی مناسبی برخوردار است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار نانولوله کربن پهنای قله‌ها در دمای

جدول ۱- نتایج به دست آمده از روش BET

اندازه ذرات (nm)	سطح ویژه ( $m^2g^{-1}$ )	نمونه‌ها
۱۵۰	۱۲۴/۳	HAp-600
۱۰۰	۱۸۷/۷	HAp-5%vCNT-600



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های (الف) HA+3%CNTs و (ب) HA+5%CNTs

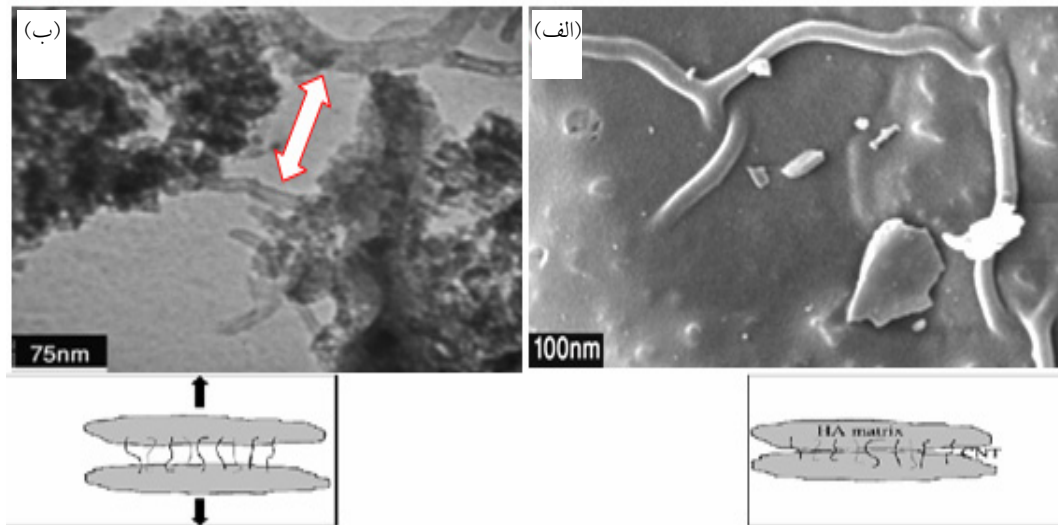
آپاتیت توزیع شده که علت اصلی آن انتخاب روش خوب سنتز و اهمیت نقش دیسپرزانت (اتانول) را نشان می‌دهد. در شکل (۱۰) مورفولوژی چند لایه‌ای و صفحه‌ای مانند هیدروکسی آپاتیت را که ناشی از رشد کریستالهای HA در بین رشته‌های نانولوله‌های کربنی است نشان می‌دهد. به دلیل نیروهای ضعیف وان دروالس بین نانولوله‌ها تا حدودی آگلومراسیون بین آنها اتفاق می‌افتد و به صورت جزئی در شکل مشخص است

همچنین در شکل (۱۱) که مربوط به تصاویر میکروسکوپیهای الکترونی روبشی و عبوری نمونه HA-CNTs در بزرگنمایی بالاتر از شکل (۱۰) است، مشخص است که طول نانولوله در حد چند میکرون است و این نانولوله‌ها همانند لنگری در زمینه HA فرو رفته و اجزای زمینه را به طور مستحکم در کنار هم نگه می‌دارد (نحوه پل زنی نانولوله در بین ذرات هیدروکسی آپاتیت که توسط پیکانی در شکل (۱۱-ب) و به صورت شماتیک در زیر شکلها نمایش داده شده است). در شکل (۱۱-ب) توزیعی از اندازه ذرات

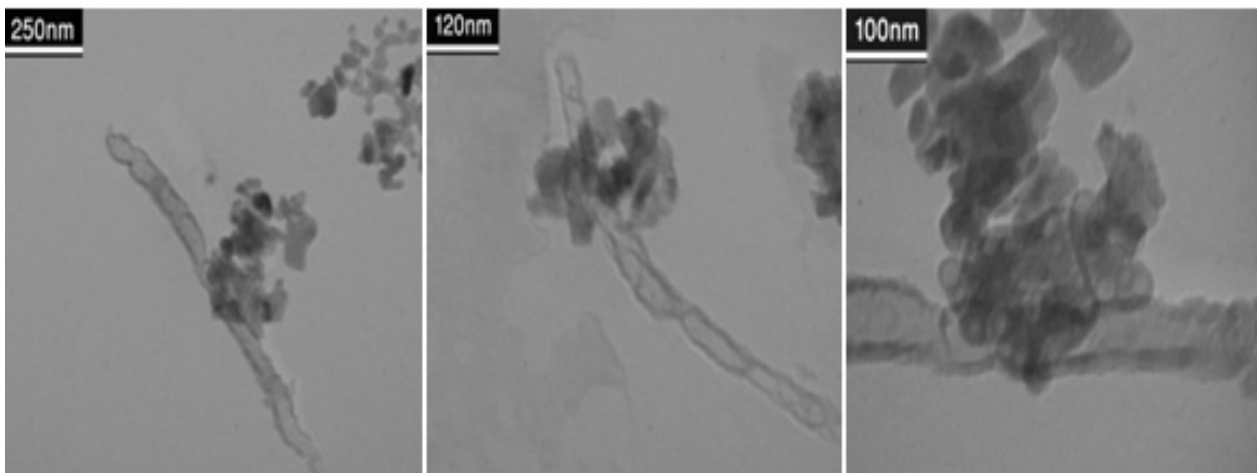
پدیده کریستالیزاسیون در دمای پایین می‌شود. حضور نانولوله‌ها همچنین می‌تواند کریستالیزاسیون را از حالت جوانه زنی هموزن به هتروژن تبدیل کند و در نتیجه در دمای کریستالیزاسیون کمتر شاهد افزایش فرایند کریستالی شدن همان‌طور که در الگوی مربوط به پراش اشعه ایکس پودرها هم ملاحظه می‌شود باشیم (همچنین حضور نانولوله‌های کربنی باعث ایجاد مکانهای جوانه زنی برای تبلور هیدروکسی آپاتیت شده است). سطح ویژه و اندازه ذرات نمونه‌های مختلف به دست آمده از تکنیک BET در جدول (۱) مشاهده می‌شود. در نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت خالص و حاوی ۵ درصد حجمی نانولوله کربن، سنتز شده در دمای  $600^{\circ}C$ ، سطح ویژه به ترتیب از  $124/3 m^2g^{-1}$  به  $187/7 m^2g^{-1}$  افزایش می‌یابد. همچنین اندازه دانه نیز از ۱۵۰ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر کاهش می‌یابد

شکل (۱۰) به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های هیدروکسی آپاتیت-نانولوله کربنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در این تصاویر، تمام نانولوله‌ها در سرتاسر زمینه هیدروکسی





شکل ۱۱- تصاویر (الف) SEM و (ب) TEM مربوط به نمونه HA-5%CNTs (شکل ۱۰) در بزرگنمایی بالاتر.

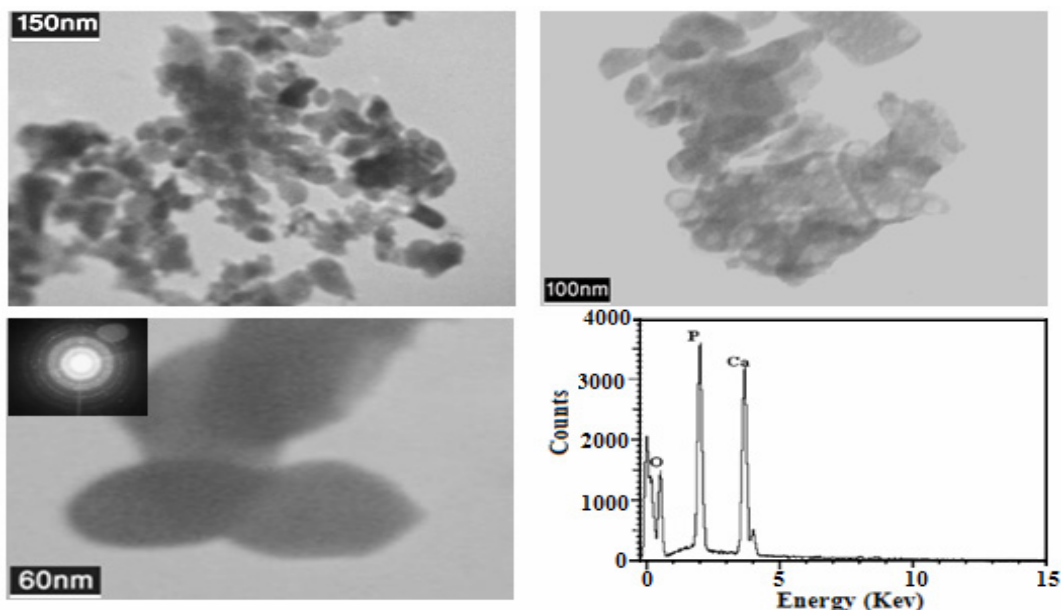


شکل ۱۲- تصویر TEM از نحوه رشد بلورکهای هیدروکسی آپاتیت بر روی سطح نانولوله‌های کربنی.

بلورکهای آپاتیت است) و تا حدودی به صورت کروی که در آن نسبت  $Ca/P$  موثر بوده، به گونه‌ای که با افزایش این نسبت، ساختار از مکعبی به هگزاگونال تغییر می‌یابد [۳]. الگوی پراش، شکل (۱۳)، حاکی از این است که پودر مورد مطالعه از درجه کریستالی مناسبی برخوردار می‌باشد. همچنین، نقاطی که در این تصویر مشاهده می‌شود نشان دهنده تشکیل ساختار نانومتری است. نتایج EDAX، شکل (۱۳) نمونه‌های متعددی که در این شرایط سنتز شد، حاکی از حضور عناصر کلسیم و فسفر است، به طوری که نسبت کلسیم به فسفر  $1/67$  به دست آمد.

ریز و درشت که تا حدودی تشکیل آگلومره‌های بزرگتر را داده‌اند دیده می‌شود.

در شکل (۱۲) یک خوشه بلورک هیدروکسی آپاتیت با اندازه‌ای در حدود  $100\text{nm}$  که بر روی سطح نانولوله پیوندی برقرار کرده در بزرگنمایی‌های گوناگونی مشاهده می‌شود. در تصاویر با بزرگنمایی بالاتر مشخص می‌شود که اندازه بلورکها حدود  $50\text{nm}$  هستند که تأیید کننده محاسبات شرر است، شکل (۱۳). با دقت در تصاویر مشاهده می‌شود که که بلورکها دارای ساختار چند ضلعی (که خود نشان دهنده تکمیل رشد



شکل ۱۳- تصاویر SEM (در بزرگنمایی های مختلف) و نتایج الگوی پراش و EDAX از نانوپودر هیدروکسی آپاتیت

#### ۴- نتیجه گیری

آپاتیت منجر به شروع پدیده کریستالیزاسیون HA در دمای پایبتری و به صورت تقریباً کامل انجام گرفت (۹۱٪) و از طرفی نتایج TEM اندازه بلورکهای HA را حدود ۵۰nm که با محاسبات شرر مطابق بود تأیید کرد و همچنین این شکلها نشان داد که روی سطح نانولوله‌ها یک لایه‌ای از هیدروکسی آپاتیت تشکیل شده است. میکروسکوپیهای الکترونی حضور نانولوله‌های کربنی که به صورت زنجیروار در زمینه هیدروکسی آپاتیت پخش و همچنین پل زنیهایی که بین ذرات انجام شده بود را اثبات کردند.

با انتخاب روش سل-ژل و استفاده از سورفکتانت SDS موفق به دیسپرز خوب نانولوله‌های کربنی در زمینه هیدروکسی آپاتیت شدیم. مقدار بهینه CNTs در محلول حاوی ۱/۵ درصد SDS، ۰/۱ گرم است که توسط طیفسنجی UV-Vis اثبات شد. مکانیزم جذب SDS روی سطح CNTs برهم‌کنش فصل مشترکی پیوندهای گروههای متیل و گروههای اسید سولفونیک با CNTs است که طیفسنجی FTIR آن را نشان داد. نتایج DSC نشان داد که حضور نانولوله‌ها در زمینه هیدروکسی

#### واژه نامه

1. Sodium Dodecyl Sulfate
2. Almega Raman spectrometer
3. Scherrer

#### مراجع

1. Hulbert S. F, Klawitter J. J, Leonard B., "An Introduction to Bioceramics", *Journal of Materials Letter.*, Vol. 15, pp. 123-130, 1971.
2. Layrotte P, Ito A, Tateishi H., "Some Physico-Chemical Spects of Hydroxyapatite", *Journal of American Ceramic Society.*, Vol. 102, pp. 81-86, 1998.
3. De Lange G. L, Donath K. J., "Calcium Orthophosphates in Medicine: From Ceramics to Clacium Phosphate cements", *Journal of Biomaterials*, Vol. 10, pp. 13-18, 1989.
4. Shiny V, Ramesh R, Sunny M. C, and Varma H.K., "Synthesis of Inorganic Materials", *Journal of Materials Letter*, Vol. 46, pp. 35-39, 2000.
5. Denissen H. W, Kalk V, and Nieuport H. M, Mangano C., "Handbook of Biomaterials Properties",

- Journal of International Prosthodontics*, Vol. 20, pp. 4-9, 1991.
6. Montel G, Bonel G, Trombe J. C. and Rey C, "Investigation Crystallization and Growth of the Mineral Component of Calcified Tissues", *Journal of Crystal*, Vol. 123, pp. 74-99, 1981.
  7. Young R.A., "Biological hydroxyapatite at the Atomic Level", *Journal of Clinic and Orthopedic*, Vol. 9, pp. 249-262, 1975.
  8. De K., "Biocompatibility of Clinical Implant Materials", *Journal of Materials*, Vol. 1. pp. 199-202, 1991.
  9. Nancollas G. H., "The Mechanism of Biological Mineralization", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 80, pp. 42-50, 1977.
  10. Katz j L, Harper R. A., "Calcium Phosphate and Apatite, *Journal of Encyclopedia of Materials Science and Engineering*", Vol. 1, pp.19-25, 1986.
  11. Hu J, Shi J, Li S, Guuo Y, and Song Y. "Studies in the Application of Appatite to Dental Materials", *Journal of Physic Letter*. Vol. 43, pp. 352-356, 2005.
  12. Jarcho M, Bolen C., "Tissue Cellular and Subcellar Events at a Bone-Ceramics Hydroxyapatite Interface", *Journal of Material and Science*. Vol. 11, pp. 202-206, 2006.
  13. Liu D, Troczynski T, and Teseng W.J. "Water-based Sol-Gel Synthesis of HA: Process Development", *Journal of Biomaterials*, Vol. 15, pp. 1721-1730, 2001.
  14. Chen Y, Zhang Y. Q, Zhang T. H, and Gan C. H., "Physical Properties of Carbon Nanotubes", *Journal of Carbon*, Vol. 44, pp. 37-41, 2006.
  15. Varshney K, Rafiquee M, Somya A., "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. Ma M, Zhu J. "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. Wang A, Wang X, Gao P, and Zhang T., "Synthesis, Characterization and Properties Hydroxyapatite Microporous and Mesoporous", *Journal of Materials*, Vol. 111, pp. 323-333, 2008.
  18. Parida K. M, Pradhan A. C, Das J, and Sahu K. "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. Potdar H. S, Jun K. W, Bae J. W, and Kim S. M. "Synthesis of Nano-Sized Porous Hydroxyapatite Powder via a Precipitation/Digestion Route", *Journal of Applied Catalysis A: General*, Vol. 321, pp. 109-116, 2007.
  20. Shen S. M, Chen Q, Zeng X. T, and Tan R. "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.