

## بررسی ساختار و رفتار تبلور شیشه‌ی زیست فعال و مزومتخلخل

SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> تهیه شده به روش سل-ژل

مازیار منتظریان<sup>۱</sup>، بیژن افتخاری یکتا<sup>۱</sup>، واهاک مارقوسیان<sup>۱</sup>، جوزه فابین اشنایدر<sup>۲</sup>،  
رنتو لوییز سیکویرا<sup>۳</sup>، ادگار دوترا زانوتو<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، <sup>۲</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه ساو پائولو، ساو کارلوس، برزیل،  
<sup>۳</sup> مرکز تحقیقات، آموزش و فناوری شیشه، دانشگاه فدرال ساو کارلوس، ساو کارلوس، برزیل

beftekhari@just.ac.ir

## چکیده:

## اطلاعات مقاله:

شیشه‌های زیست فعال و حاوی ZrO<sub>2</sub> خاصیت پرتوبندی دارند تا به افزایش وضوح تصویر در پرتونگاری از موضع درمان کمک کنند. در این تحقیق، شیشه‌ای با ترکیب ۶۱/۲SiO<sub>2</sub>-۲۴/۲CaO-۴/۵P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-۱۰ZrO<sub>2</sub> (درصد مولی) به روش سل-ژل سنتز شد. ابتدا اثر ZrO<sub>2</sub> بر فرآیند سل-ژل و ساختار ژل‌های سنتز شده به کمک آنالیزهای رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) مشخص شد. همچنین دمای عملیات حرارتی مناسب برای تبدیل ژل‌های خشک شده به شیشه با روش‌های آنالیز حرارتی هم‌زمان (DTA-TG) و پراش پرتو X (XRD) تعیین شد. سپس ساختار شیشه، شکل و اندازه تخلخل‌ها و سطح ویژه پودر شیشه به کمک تحلیل نتایج FTIR، NMR و جذب و واجذب نیتروژن (BET-BJH) تعیین شد. در نهایت، اثر ZrO<sub>2</sub> بر تبلور فازها و انرژی فعالسازی تبلور آپاتیت، با تحلیل نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی افتراقی (DSC) و XRD مشخص شد. در بررسی متغیرهای سل-ژل و ساختار ژل‌های سنتز شده مشخص شد که اسید نیتریک با غلظت ۰/۱ مولار، آب با نسبت مولی ۱۵ = H<sub>2</sub>O/(TEOS + TEP) و افزودن نمک‌ها به صورت جامد شرایط ساده و بهینه‌ای برای سنتز ژل‌های آمورف با درجه‌ی پلیمریزاسیون مناسب می‌باشند. نتایج DTA-TG و XRD نشان دادند که با عملیات حرارتی ژل‌ها در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۳ ساعت می‌توان شیشه‌های مد نظر را سنتز نمود. بررسی ساختاری این شیشه‌ها با NMR و FTIR نشان می‌دهد که زیرکنیم به عنوان عامل شیشه‌ساز وارد شبکه Si-O-Si می‌شود. همچنین نتایج آزمون جذب و واجذب نیتروژن نشان داد که ذرات پودر شیشه مزومتخلخل، دارای سطح ویژه ۱۶۰-۱۳۳ m<sup>2</sup>/g و اندازه متوسط تخلخل‌های ۲-۴ نانومتر هستند. علاوه بر این، با افزایش دما تا ۱۰۰۰ °C، شیشه‌ی پایه و شیشه‌ی حاوی زیرکنیا، به ترتیب به شیشه-سرامیک‌های آپاتیت-ولاستونیت و آپاتیت-ولاستونیت-زیرکنیا تبدیل می‌شوند. حضور ZrO<sub>2</sub> باعث افزایش انرژی لازم برای تبلور آپاتیت از ۱۹۸ kJ/mol به ۱۲۵ kJ/mol می‌شود.

دریافت: ۲۳ اسفند ۱۳۹۳

پذیرش: ۲۰ تیر ۱۳۹۴

## کلید واژه:

سل-ژل، شیشه، زیرکنیم، زیست فعال، مزومتخلخل

اولین بار توسط Li و همکارانش در سال ۱۹۹۱ معرفی شدند [۱]. پس از آن بود که سایر محققین نشان دادند که روش سل-ژل، روشی کارآمد برای سنتز شیشه‌های زیستی

## ۱- مقدمه

شیشه‌های زیست فعال تهیه شده به روش سل-ژل برای



می‌شوند که محدودیت‌های خاص خود را دارند. در خصوص روش ذوبی، معمولاً زیرکینیا به مواد اولیه اضافه می‌شود و سپس ترکیب شیشه ذوب می‌شود. در این حالت زیرکینیا باعث افزایش دمای ذوب و ویسکوزیته مذاب می‌شود. در روش زینتر، ذرات زیرکینیا با پودر شیشه (فریت) به صورت فیزیکی مخلوط می‌شود و پس از پرس کردن پودر، نمونه زینتر می‌شود. در این حالت، ذرات زیرکینیا تمایل به تشکیل آگلومره دارند و معمولاً به صورت یکنواخت در زمینه پراکنده نمی‌شوند. حل شدن زیرکینیا و تشکیل سیلیکات زیرکینیم ( $ZrSiO_4$ ) از دیگر مشکلات این روش در ساخت شیشه‌های حاوی زیرکینیا است که در منابع متعددی به آن اشاره شده است [۷-۱۱].

در سال‌های اخیر، روش سل-ژل به عنوان یک روش جدید برای سنتز شیشه و شیشه-سرامیک‌های زیستی حاوی زیرکینیا معرفی شده است. به نظر می‌رسد که این روش را می‌توان به آسانی برای سنتز چنین موادی در دمای اتاق بکار برد و از فرآیند زینتر و ذوب در دمای بالا پرهیز کرد. در سال ۲۰۱۱ برای اولین بار سنتز داربست مزو متخلخل زیستی از شیشه‌ای زیست فعال حاوی مقادیر متفاوت زیرکینیا توسط Zhu و همکارانش [۱۴] گزارش شد. آنها زیرکینیم را تا ۱۵ درصد مولی جایگزین کلسیم در شیشه‌ی  $80SiO_2-15CaO-5P_2O_5$  (درصد مولی) کردند. داربست متخلخل شیشه‌ای با استفاده از اسفنج پلی اورتان و فعال کننده سطحی P123 سنتز شد. مواد اولیه استفاده شده در این تحقیق تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، تری اتیل فسفات (TEP)، نیترات کلسیم  $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$  و کلرید زیرکینیم  $(ZrCl_2)$

به شکل پودرهای متخلخل و قطعات یکپارچه است. شیشه‌های سل-ژلی خلوص و همگنی بیشتری دارند و همچنین محدوده ترکیب آنها که خاصیت زیست فعالی از خود نشان می‌دهد در مقایسه با شیشه‌های ذوبی گسترده‌تر است. بنابراین تلاش‌های گسترده‌ای انجام شده تا بتوان از این روش برای سنتز شیشه و شیشه-سرامیک‌های زیست فعال استفاده نمود و آن را برای ساخت پرکننده‌های استخوانی، داربست‌ها، پوشش‌ها و مواد هیبریدی بکار برد [۲-۶].

Kasuga و همکارانش شیشه-سرامیک معروف A/W را پس از مدت کوتاهی از توسعه‌ی آن، با استفاده از زیرکینیا (Zirconia) تقویت نمودند [۷ و ۸]. Schweiger و همکارانش شیشه-سرامیکی حاوی ۲۰ درصد وزنی زیرکینیا تولید نمودند که برای ساخت پروتز دندانی روی کاشتنی زیرکینیا کاربرد دارد [۹]. Montazerian و همکارانش نیز از زیرکینیا برای تقویت شیشه-سرامیک‌های میکا و میکا-آپاتیت استفاده نمودند که به عنوان مواد ترمیمی پروتز دندان کاربرد دارند [۱۰ و ۱۱]. زیرکینیا در سیمان‌های استخوانی یا شیشه‌های زیست فعال خاصیت پرتوبندی<sup>۱</sup> ایجاد می‌کند که می‌توان از این خاصیت برای ارزیابی مواد ترمیمی در کنترل‌های دوره‌ای با پرتونگاری استفاده نمود [۱۲]. اخیراً نیز برای شیشه‌های فلزی بر پایه زیرکینیم کاربرد پزشکی متصور شده است زیرا زیرکینیم مدول الاستیک کم و چقرمگی شکست زیاد دارد [۱۳]. تمام مواد اشاره شده در فوق، با روش‌های مرسوم ذوب یا زینتر تولید

<sup>۱</sup> Radiopaque جسمی که پرتوی ایکس و غیره را از خود عبور نمی‌دهد و در پرتونگاری پزشکی باعث افزایش وضوح تصویر در موضع درمان می‌شود.



سلول‌های یاخته ساز استخوانی (MG-63) در شرایط آزمایشگاهی آشکار کرد که این نمونه‌ها باعث ترغیب رشد سلول‌های استخوانی می‌شوند و در نتیجه آنها را می‌توان زیست سازگار و فاقد سمیت در شرایط آزمایشگاهی دانست [۱۸]. لذا هدف از انجام این تحقیق، سنتز شیشه‌های مزومتخلخل و زیست فعال با روش سل-ژل، بررسی متغیرهای فرآیند سل-ژل، ساختار ژل و همچنین رفتار تبلور شیشه‌های زیست فعال حاوی زیرکینا است.

## ۲- روش انجام تحقیق

### ۲-۱- آماده سازی ژل

آماده‌سازی ژل شیشه شامل واکنش‌های آبکافت<sup>۱</sup> و پلی‌کندانسیون<sup>۲</sup> مقادیر استوکیومتری تترا اتیل ارتو سیلیکات (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)، تری اتیل فسفات (TEP, OP(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)، نیترات کلسیم (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) و اکسی نیترات زیرکینیم (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O; X ~3) می‌شد که از شرکت آلدریج تهیه شدند. ترکیب شیمیایی شیشه‌ی پایه و شیشه‌ی حاوی ۱۰ درصد مولی زیرکینا در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی شیشه‌ها.

ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	کد شیشه
-	۵	۲۷	۶۸	نسبت مولی
-	۱۱/۳	۲۴	۶۵/۷	درصد وزنی
۱۰	۴/۵	۲۴/۳	۶۱/۲	نسبت مولی
۱۷/۹	۹/۲	۱۹/۷	۵۳/۲	درصد وزنی

<sup>1</sup> Hydrolysis

<sup>2</sup> Poly-condensation

بودند. مطالعات آنها نشان می‌دهد که افزودن زیرکینیم به شیشه زیستی فوق، استحکام مکانیکی را افزایش و حلالیت را کاهش می‌دهد. علاوه بر این pH در محیط پایدار می‌ماند و تشکیل آپاتیت بر سطح شیشه‌ها حفظ می‌شود. علاوه بر این، Persson و همکارانش [۱۵] روش سل-ژل بهینه شده‌ای را برای سنتز شیشه-سرامیک سیلیکا-زیرکینا (SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>) با اندازه دانه‌های نانو برای کاربرد دندانپزشکی پیشنهاد کرده‌اند. آنها نتیجه گرفته‌اند که ماده سنتز شده به این روش، خواص مناسب و کافی برای کاربرد دندانپزشکی دارد، اما در عین حال سنتز نمونه‌ای بزرگ دشوار است و فرآیند تولید به متغیرهای متعددی وابسته است. علاوه بر این دو تحقیق، Ananth و همکارانش [۱۶] با استفاده از کامپوزیت شیشه سل-ژلی و ZrO<sub>2</sub> آلیاژ Ti-6Al-4V را پوشش داده‌اند. آنها از روش رسوب الکتروفوریتیک برای نشان دادن کامپوزیت شیشه/زیرکینا استفاده کرده‌اند. اخیراً نیز Tallia [۱۲] و همکارانش و Vitale-Brovarone [۱۷] و همکارانش شیشه‌های سل-ژلی و مزو متخلخل حاوی زیرکینا سنتز کرده‌اند. آنها زیرکینیم را به شیشه اضافه نمودند تا از خاصیت پرتوبندی آن استفاده کنند.

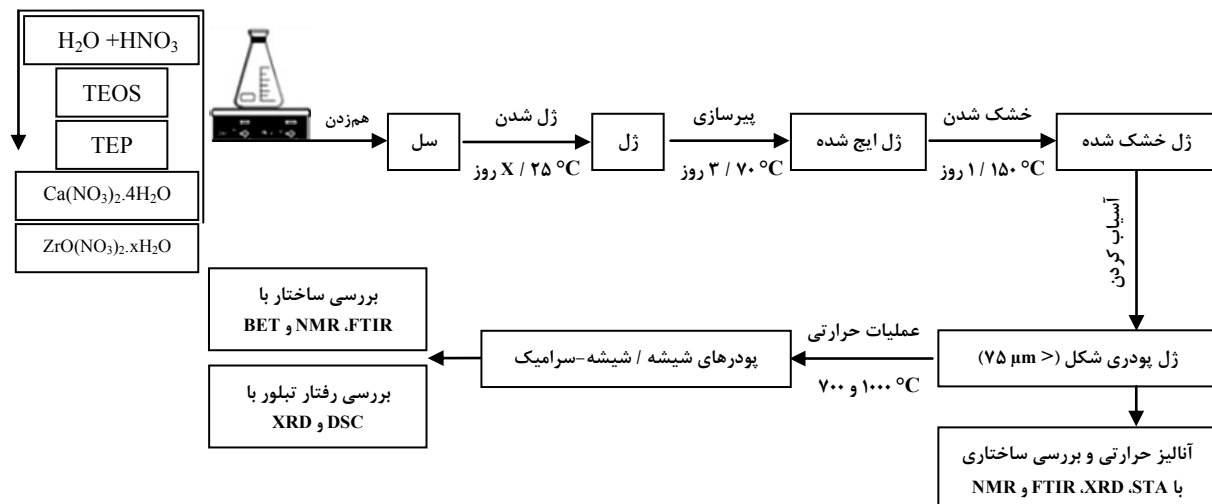
در تحقیق حاضر، روش ساده‌ی سل-ژل برای سنتز شیشه‌ای در سیستم SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub> (درصد مولی) بکار گرفته شد. منبع تامین زیرکینا برای اولین بار اکسی نیترات زیرکینیم انتخاب شد. اخیراً مطالعات گروه ما، خاصیت زیست فعالی و تشکیل هیدروکسی آپاتیت (HA) روی سطوح این شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌های حاوی ZrO<sub>2</sub> را تأیید کرده است [۱۸]. همچنین، آزمون تکثیر



نیترات زیرکسیم در آب حل شد و با حفظ نسبت مولی آب به TEOS و TEP به سل در مراحل پایانی اضافه شد. در پایان نیز اجازه داده شد تا محلول حاصل به مدت ۱ ساعت هم‌زده شود.

سل تهیه شده در یک ظرف تفلونی ایزوله شده برای چندین روز تا تشکیل ژل نگهداری شد تا پلی‌کندانسیون و تشکیل ژل انجام شود. ژل تشکیل شده به مدت ۳ روز در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  پیرسازی شد. پس از این مدت، یک سوراخ کوچک روی ظرف ایجاد شد تا مسیری برای خروج گازها و بخارها باشد. سپس نمونه‌ها در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند. تکه‌های ژل خشک شده در هاون عقیق به مدت یک ساعت ساییده شدند و از الک مش  $300$  عبور داده شدند. ژل شیشه‌ی پایه و شیشه‌ی حاوی زیرکینیا به ترتیب G و G-Zr نامگذاری شدند. در شکل ۱ و جدول ۲، فرآیند سل-ژل و متغیرهای آن به ترتیب آورده شده است.

هیدرولیز TEOS و TEP با استفاده از محلول‌های  $0/1$  و  $0/5$  و  $1$  مولار اسید نیتریک تسریع شد. همچنین نسبت مولی  $(\text{TEOS} + \text{TEP}) / (\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O})$  برابر با  $10$ ،  $12/5$  و  $15$  تغییر داده شد. سل شیشه در ظرف شیشه‌ای  $100$  میلی‌لیتری، روی هم زن مغناطیسی با دور  $400$  rpm در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  بدین ترتیب تهیه شد که ابتدا تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS) قطره قطره به محلول اسید نیتریک اضافه شد و اجازه داده شد تا فرآیند حل شدن و هیدرولیز TEOS به مدت  $45$  دقیقه انجام شود. پس از این مدت و زمانی که محلول شفاف شد، TEP قطره قطره به محلول اضافه شد تا پس از  $45$  دقیقه محلول مجدداً شفاف گردد. سپس نیترات کلسیم در مدت  $45$  دقیقه اندک اندک (هر مرتبه  $0/5$  گرم) به سل اضافه شد تا در نهایت محلولی کاملاً شفاف حاصل شود. برای شیشه‌ای که حاوی زیرکینیم بود، این فرآیند  $45$  دقیقه‌ی دیگر به منظور حل کردن نیترات زیرکینیم ادامه یافت. در حالتی دیگر ابتدا نمک



شکل ۱- روندنمای ساخت نمونه‌های شیشه و شیشه-سرامیک و بررسی‌های انجام شده.



لازم، مجدداً پودرهای شیشه از الک عبور داده شدند و توزیع اندازه ذرات کمتر از ۷۵ میکرون برای بررسی‌های ساختاری و سایر آزمون‌ها انتخاب شد.

### ۲-۳- آنالیز حرارتی همزمان (DTA/TG)

جهت تعیین دمای خروج نیترات و ترکیبات آلی از ژل، دمای تبلور و تغییرات وزنی در حین عملیات حرارتی از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان مدل Netzch 409 PC استفاده شد. ژل خشک شده به وزن حدود ۱۰ میلی‌گرم درون بوتله آلومینایی با سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}$  تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  در فشار ۱ atm و اتمسفر هوا حرارت داده شد.

### ۲-۴- شناسایی فازهای بلوری با پراش پرتو ایکس (XRD)

به منظور شناسایی فازهای بلوری و نیز آمورف بودن شیشه‌ها و ژل‌های مورد نظر قبل و بعد از عملیات حرارتی، از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل JEOL-JDX-8030 و  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $1/54$  نانومتر در محدوده  $2\theta$  های ۱۰ تا  $80^{\circ}$  درجه و سرعت  $0/02$  درجه بر ثانیه استفاده شد (شناسایی فازها و آنالیز کمی با استفاده از کارت‌های مرجع JCPDS و نرم افزار X'Pert HighScore انجام شد).

### ۲-۵- آنالیز رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (MAS-NMR)

طیف‌های  $^{29}\text{Si-NMR}$  و  $^{31}\text{P-NMR}$  با وضوح زیاد به کمک طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته‌ای مدل Varian Unity INOVA در میدان مغناطیسی  $9/4$  تسلا ثبت شد. برای آزمون  $^{29}\text{Si-NMR}$ ، نمونه‌های پودری با سرعت  $5\text{ kHz}$  در روتورهای  $7$  میلی متری از جنس زیرکینا

جدول ۲- متغیرهای فرآیند سل-ژل. سایر شرایط مانند دما ( $25^{\circ}\text{C}$ )، حجم ظرف ( $100\text{ cc}$ ) و سرعت هم‌زدن ( $400\text{ rpm}$ ) ثابت نگه داشته شد (اندازه‌گیری pH با خطای  $\pm 0/2$ ).

محلول نیترات زیرکینیم	نمک‌های جامد	نسبت مولی آب به TEOS و TEP	pH اولیه	غلظت اسید (مولار)	کد نمونه
x	✓	۱۵	~ ۰	۱	G-1
x	✓	۱۵	~ ۰/۳	۰/۵	G-2
x	✓	۱۵	~ ۱	۰/۱	G-3
x	✓	۱۲/۵	~ ۱	۰/۱	G-4
x	✓	۱۰	~ ۱	۰/۱	G-5
x	✓	۱۵	~ ۰	۱	G-Zr-1
x	✓	۱۵	~ ۰/۳	۰/۵	G-Zr-2
x	✓	۱۵	~ ۱	۰/۱	G-Zr-3
x	✓	۱۲/۵	~ ۱	۰/۱	G-Zr-4
x	✓	۱۰	~ ۱	۰/۱	G-Zr-5
✓	x	۱۵	~ ۱	۰/۱	G-Zr-6

### ۲-۲- تبدیل ژل به شیشه

پس از سایش، ژل‌های خشک شده با اندازه ذرات کمتر از ۷۵ میکرون با الک جدا شدند و حدود ۲۰ گرم از ژل خشک شده در بوتله آلومینایی به منظور عملیات حرارتی قرار داده شد. ژل‌های خشک شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت برای تبدیل ژل به شیشه عملیات حرارتی شدند. سیکل عملیات حرارتی برای تبدیل ژل‌ها به شیشه با توجه به نتایج بدست آمده از آزمون‌های آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و کاهش وزن حرارتی (TG) تعیین شد. در این حالت سرعت گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بود. نمونه‌ها بصورت طبیعی در کوره سرد شدند. پس از انجام عملیات حرارتی



و همچنین اندازه‌گیری پارامترهای سینتیک تبلور شیشه‌ها مانند انرژی فعالسازی تبلور ( $E_c$ ) بکار گرفته شد. به کمک روش کیسینگر<sup>۱</sup>، انرژی فعالسازی تبلور با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد [۱۹]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \frac{E_c}{RT_p} + \text{const.} \quad (1)$$

که در آن  $T_p$  دمای تبلور و  $\Phi$  نرخ گرمایش در آزمون DSC می باشد.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تعیین شرایط بهینه در فرآیند سل-ژل

##### ژل

همانطور که اشاره شد پارامترهای فرآیند سل-ژل مانند pH، میزان آب و چگونگی اضافه کردن نمک‌ها برای دستیابی به یک شرایط بهینه تغییر داده شد. در این فرآیند سایر شرایط مانند دما ( $25^\circ\text{C}$ )، حجم ظرف (100 cc) و سرعت هم‌زدن (400 rpm) ثابت نگه داشته شدند. اثر این تغییرات بر حالت سل و زمان تشکیل ژل در جدول ۳ آورده شده است.

هدف از بررسی متغیرهای سل-ژل در این تحقیق، دستیابی به یک سل شفاف و کمترین زمان ژل شدن بود. همانطور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در یک مقدار ثابت از آب (نسبت مولی ۱۵)، با کاهش غلظت اسید و به طبع آن افزایش pH از ۰ به ۱، زمان ژل شدن از ۲۰ روز به ۱۰ روز برای ترکیب G کاهش می‌یابد (مقایسه‌ی نمونه‌های G1، G2 و G3). برای ترکیب G-Zr، این تغییر، باعث کاهش

چرخانده شدند. متغیرهای متداول در این آزمون عبارت بودند از: زمان‌های پالس  $\pi/2$ - برابر با  $3/3$  میکروثانیه، تأخیرات بازیابی ۱۵۰ ثانیه و جمع آوری داده‌های ۶۰۰ بار اسکن. برای آزمون  $^31\text{P-NMR}$ ، نمونه‌ها با سرعت ۹ kHz در روتورهای ۴ میلی‌متری از جنس نیتريد سیلیسیم چرخانده شدند. متغیرهای متداول در این آزمون عبارت بودند از: زمان‌های پالس  $\pi/2$ - برابر با  $2/0$  میکروثانیه، تأخیرات بازیابی ۱۰۰۰ ثانیه و جمع آوری داده‌های مربوط به ۶۴ اسکن. میزان جابجایی شیمیایی برای  $^{29}\text{Si}$  با نمونه‌ی مرجع کائولینیت (۹۱/۵ ppm- در مقایسه با TMS) و برای  $^{31}\text{P}$  با نمونه‌ی مرجع محلول اسید فسفریک (۰ ppm) مقایسه شد.

#### ۲-۶- اسپکتروسکوپی مادون قرمز فوریه

##### (FTIR)

آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه به منظور بررسی تغییرات ساختاری در حین فرآیند سل-ژل و اثر افزودن زیرکنیم بر ساختار ژل و شیشه در دستگاه مدل Shimadzu 8400S در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  روی نمونه‌های پودر شده و با افزودن KBr انجام شد.

#### ۲-۷- تخلخل سنجی به روش جذب و

##### واجذب نیتروژن

توزیع تخلخل‌ها، شکل و اندازه آنها به همراه سطح ویژه شیشه‌های سنتز شده با استفاده از آنالیز تخلخل سنج جذب و واجذب نیتروژن و اعمال روش‌های BJH-BET با استفاده از دستگاه مدل Belsorp MINI II انجام شد.

#### ۲-۸- آنالیز حرارتی افتراقی (DSC)

آنالیز حرارتی افتراقی برای شناسایی دمای تبلور در شیشه‌ها

<sup>1</sup> Kissinger's method



زمان ژل شدن از ۸ روز به ۳ روز می‌شود (مقایسه‌ی نمونه‌های G-Zr-1، G-Zr-2 و G-Zr-3). کاهش زمان ژل شدن برای ترکیب G-Zr در مقایسه با ترکیب G به این دلیل است که با افزودن نمک جامد نیترات زیرکنیم در مراحل پایانی فرآیند، غلظت یون‌های محلول (یون‌های  $Zr^{4+}$  و  $Ca^{2+}$ ) در سل افزایش یافته و ویسکوزیته به شدت کاهش می‌یابد. بدین ترتیب ژل شدن در زمان کوتاه‌تری برای نمونه G-Zr اتفاق می‌افتد (مقایسه‌ی نمونه G3 و G-Zr-3).

جدول ۳- اثر متغیرهای سل-ژل بر حالت سل و زمان تشکیل ژل (اندازه‌گیری pH با خطای  $\pm 0.2$ ).

کد نمونه	غلظت اسید (مولار)	pH اولیه	pH سل	نسبت مولی آب به TEOS و TEP	حالت سل	زمان ژل شدن (روز)
G-1	۱	~ ۰	~ ۰-۰/۱	۱۵	شفاف	۲۰
G-2	۰/۵	~ ۰/۳	~ ۰/۲	۱۵	شفاف	۱۶
G-3	۰/۱	~ ۱	~ ۰/۹	۱۵	شفاف	۱۰
G-4	۰/۱	~ ۱	~ ۰/۹	۱۲/۵	شفاف	۶
G-5	۰/۱	~ ۱	~ ۰/۹	۱۰	نمک کلسیم حل نشد	x
G-Zr-1	۱	~ ۰	~ ۰-۰/۱	۱۵	شفاف	۸
G-Zr-2	۰/۵	~ ۰/۳	~ ۰-۰/۱	۱۵	شفاف	۵
G-Zr-3	۰/۱	~ ۱	~ ۰/۲	۱۵	شفاف	۳
G-Zr-4	۰/۱	~ ۱	~ ۰/۲	۱۲/۵	نمک‌ها حل نشدند	x
G-Zr-5	۰/۱	~ ۱	~ ۰/۲	۱۰	نمک‌ها حل نشدند	x
G-Zr-6 (محلول نیترات زیرکنیم)	۰/۱	~ ۱	~ ۰/۲	۱۵	شفاف	۳

در یک pH ثابت اولیه (pH = ۱) کاهش میزان نسبت مولی آب به TEOS و TEP از ۱۵ به ۱۰، نیز باعث کاهش زمان ژل شدن شده است (مقایسه‌ی نمونه‌های G3، G4 و G5). اما از نسبت مولی ۱۰ و کمتر از آن، نیترات کلسیم بطور کامل در آب حل نمی‌شود و سل شفاف حاصل نخواهد شد. این موضوع برای نمونه‌های G-Zr نیز صادق است؛ بطوریکه در نسبت‌های مولی کمتر از ۱۵، نمک‌های کلسیم و زیرکنیم بطور کامل در آب حل نخواهند شد (مقایسه‌ی نمونه‌های G-Zr-3، G-Zr-4 و G-Zr-5). علاوه بر نتایج فوق، نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که افزودن نمک نیترات زیرکنیم باعث کاهش حدوداً یک واحدی در pH سل می‌شود؛ زیرا اندازه‌گیری انجام شده نشان می‌دهد که محلول آبی نیترات زیرکنیم، pH اسیدی نزدیک به صفر دارد و افزودن نمک آن به آب، باعث کاهش pH می‌گردد. این در حالیکه با در نظر گرفتن خطا در اندازه‌گیری pH ( $\pm 0.2$ ) pH اولیه و pH سل برای

دوره‌ی ۴ شماره‌ی ۱ بهار ۱۳۹۴ ۶۵





نمونه‌های G تفاوت قابل ملاحظه‌ای ندارند.

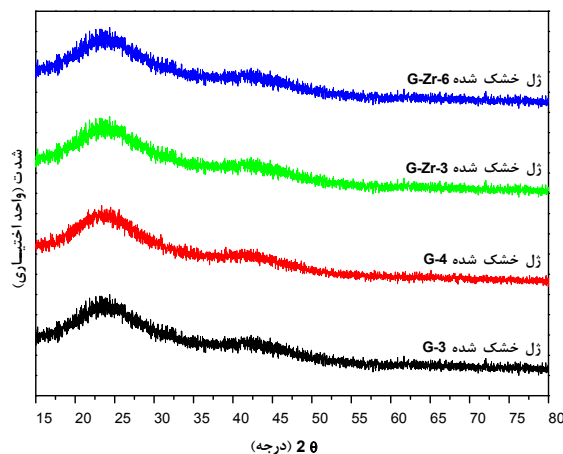
در حالتی دیگر، نمک نیترات زیرکنیم جامد ابتدا در آب حل شد و با حفظ نسبت مولی آب به TEOS و TEP برابر با ۱۵ و در pH = ۱ (نمونه‌ی G-Zr-6) به سل اضافه شد. در این حالت نیز، سل شفاف حاصل شد و پس از ۳ روز به ژل تبدیل شد. هدف از این کار، بررسی اثر این عمل بر همگنی سل و ساختار ژل حاصل بود که با آزمون‌های XRD، FTIR و NMR بررسی شد و نتایج آن در بخش بعد آورده شده است.

با توجه به نتایج فوق، به نظر می‌رسد که شرایط نمونه‌های G3، G4، G-Zr-3 و G-Zr-6، شرایطی مناسب برای سنتز ترکیبات مد نظر است. در این شرایط، سلی شفاف به دست می‌آید که بعد از ۱۰ و ۳ روز، به ترتیب برای نمونه‌های G و G-Zr به ژل تبدیل می‌شود. شرایط پیرسازی و خشک کردن برای این ژل‌ها ثابت فرض شد؛ بطوریکه ژل‌های حاصل به مدت ۳ روز در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  پیرسازی شدند و سپس در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ روز خشک شدند. رنگ ژل G سفید و ژل G-Zr زرد بود. اما برای انتخابی دقیق‌تر، ساختار این ژل‌ها به کمک آنالیزهای XRD، FTIR و NMR بررسی شد. با انجام این آنالیزها، اثر سه عامل بر ساختار ژل‌ها نیز مشخص شد. این سه عامل عبارتند از: ۱- اثر افزودن  $\text{ZrO}_2$  (مقایسه‌ی نمونه G3 و G-Zr-3)، ۲- اثر کاهش میزان نسبت مولی آب از ۱۵ به ۱۲/۵ (مقایسه‌ی نمونه‌های G3 و G4)، ۳- اثر افزودن نمک نیترات زیرکنیم بصورت جامد و محلول در آب (مقایسه نمونه‌های G-Zr-3 و G-Zr-6). نتایج این بررسی‌ها در بخش بعدی آورده شده است. لازم به ذکر است که آزمون  $^{29}\text{Si-NMR}$  به دلیل طولانی بودن و در دسترس نبودن، تنها روی ژل‌های

خشک G3 و G-Zr-3 انجام شد. اما آزمون  $^{31}\text{P-NMR}$  روی هر چهار ژل انتخاب شده انجام شد.

### ۲-۳- ساختار ژل‌ها

نتایج آزمون XRD روی ژل‌های خشک شده‌ی G، G-Zr-3، G-Zr-6 و G-Zr-6 در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، ژل‌ها ساختاری آمورف دارند و نشانی از تبلور در آنها دیده نمی‌شود.



شکل ۲- نتایج آزمون XRD از ژل‌های خشک شده‌ی G-3، G-4، G-Zr-3 و G-Zr-6.

نتایج آزمون FTIR انجام شده روی ژل‌های خشک شده در شکل ۳ نشان داده شده است. پیوندهای مشترک شناسایی شده در ژل‌های آمورف عبارتند از [۲۴-۲۰]:

- ۱- فرود پهن در عدد موج حدود  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به لرزش مود کششی متقارن<sup>۱</sup> پیوند O-H است.
- ۲- جذب انرژی IR در عدد موج  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به لرزش مود تغییر شکل یافته<sup>۲</sup> پیوندهای مولکول آب (H-O-H) است.

<sup>1</sup> Symmetric Stretching

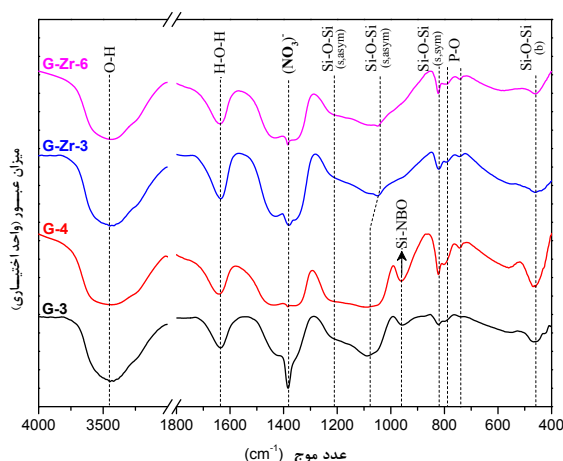
<sup>2</sup> Deformation Mode





چه از نظر شدت و موقعیت عدد موج پیوندها بین نمونه‌های G-Zr-6 و G-Zr-3 مشاهده نمی‌شود. با افزودن زیرکینیم به ترکیب شیشه تفاوت‌هایی در طیف‌های FTIR دو ترکیب G-3 و G-4 با نمونه‌های G-Zr-3 و G-Zr-6 به شرح زیر مشاهده می‌شود (شکل ۳):

۱- جابجایی فرود مربوط به عدد موج  $1087\text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های G به عدد موج کمتر ( $1049\text{ cm}^{-1}$ ) در نمونه‌های G-Zr و پهن شدن آن.  
 ۲- با افزودن زیرکینیم، شدت فرود مربوط به عدد موج  $956\text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های G که به پیوند غیر پل ساز Si-NBO نسبت داده شد در نمونه‌های G-Zr بسیار کم شده است.



شکل ۳- نتایج آزمون FTIR مربوط به ژل‌های خشک شده.

انتقال پیک مربوط به عدد موج  $1087\text{ cm}^{-1}$  در نمونه‌های G به عدد موج کمتر ( $1049\text{ cm}^{-1}$ ) در نمونه‌های G-Zr می‌توان به حضور عنصر Zr در زنجیره‌ی پیوندهای Si-O-Si نسبت داد. این پدیده منجر به لرزش پیوندهای Si-O-Si در انرژی‌های کمتر شده است. بر اساس این نتایج،

۳- حضور گروه‌های  $(\text{NO}_3)^-$  منجر به جذب انرژی IR در محدوده عدد موج‌های  $1380\text{ cm}^{-1}$  می‌شود.

۴- وجود پنج فرود در محدوده‌ی عدد موج‌های  $1200\text{ cm}^{-1}$ ،  $1100\text{ cm}^{-1}$ ،  $950\text{ cm}^{-1}$  و  $800\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به انواع پیوندهای پل ساز و غیرپل ساز Si-O نسبت داد. بدین ترتیب که عدد موج‌های  $1200\text{ cm}^{-1}$  و  $1100\text{ cm}^{-1}$  بیانگر لرزش پیوند کششی غیرمتقارن  $\text{Si-O-Si}^1$  است. لرزش پیوند متقارن کششی  $\text{Si-O-Si}^2$  و  $\text{O-Si}^3$  (s,asym) منجر به ظهور یک فرود در عدد موج  $800\text{ cm}^{-1}$  می‌شود و یک لرزش خمشی  $\text{Si-O-Si}^3$  پیوند (b) نیز در عدد موج  $460\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌گردد. ظهور فرودی در عدد موج  $950\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به پیوندهای غیر پل ساز سیلیسیم با اکسیژن  $\text{Si-NBO}^4$  است.

۵- حضور فرود در عدد موج‌های  $790\text{ cm}^{-1}$  و  $740\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به پیوندهای یک‌گانه و دوگانه P-O در مولکول  $[\text{PO}_4]^{3-}$  (اورتوفسفات) نسبت داد.

مقایسه طیف FTIR نمونه‌های G-4 و G-3 در شکل ۳ نشان می‌دهد که پیوندها یکسان هستند؛ اما شدت پیک‌ها تغییر کرده است. به طور کلی دیده می‌شود که شدت پیک‌های مربوط به پیوندهای  $(\text{NO}_3)^-$ ، P-O و Si-O-Si در نمونه‌ی G-4 کمتر از G-3 است. با توجه به اینکه مقدار آب کمتری در سنتز نمونه G-4 استفاده شده است، شدت کمتر پیک‌های مربوط به گروه‌های نیترات، Si-O و P-O را می‌توان به حل شدن ناقص نمک‌ها و هیدرولیز و پلیمریزاسیون کمتر در این نمونه نسبت داد. همچنین تفاوتی

<sup>1</sup> Asymmetric Stretching Mode

<sup>2</sup> Symmetric Stretching Mode

<sup>3</sup> Bending Vibration

<sup>4</sup> NBO: Non-bridging Oxygen



شده است.

$$BO = \sum_{n=1}^4 nI(Q^n) \quad (2)$$

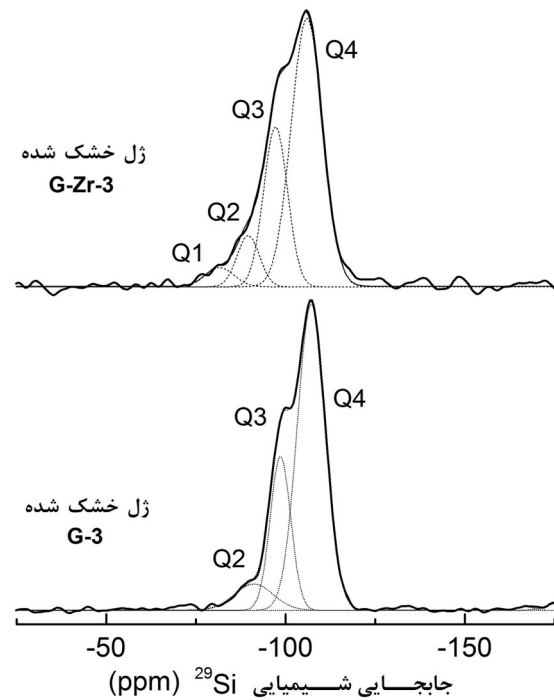
جدول ۴- درصد نسبی گونه‌های  $Q^n$  ( $I$ )، جابجایی شیمیایی  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$ ) و میانگین تعداد پیوندهای پل‌ساز اکسیژن در شبکه‌ی Si-O-Si (BO) برای ژل‌های G-3 و G-Zr-3.

کد نمونه	ژل G-3	ژل G-Zr-3	
$Q^1$	-	-	I (%)
	-	-	$\delta$ (ppm)
$Q^2$	۸	۱۲	I (%)
	-۹۱/۲	-۸۹/۶	$\delta$ (ppm)
$Q^3$	۲۵	۲۷	I (%)
	-۹۸/۶	-۹۷/۲	$\delta$ (ppm)
$Q^4$	۶۷	۶۱	I (%)
	-۱۰۷/۲	-۱۰۶/۰	$\delta$ (ppm)
* BO	۳/۶	۳/۵	

\* به دلیل عدم تعیین مقدار دقیق  $Q^1$  و  $Q^2$ ، عدد محاسبه شده دقت کمی دارد.

همانطور که از شکل ۴ و جدول ۴ بر می‌آید، با افزودن  $\text{ZrO}_2$  به ژل G-3، تعداد گونه‌های  $Q^4$  (تتراهدرون سیلیسیم که چهار اکسیژن پل‌ساز دارد) کم می‌شود و بر تعداد گونه‌های  $Q^3$  و  $Q^2$  افزوده می‌شود. این امر ممکن است به دلیل وارد شدن Zr در ساختار شبکه سیلیکا باشد. این فرضیه بطور شماتیک در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، قرار گرفتن زیرکنیم در ساختار به هم پیوسته‌ی Si-O-Si باعث کاهش تعداد گونه‌های  $Q^n$  به  $Q^{n-1}$  می‌شود؛ زیرا آنالیز  $^{29}\text{Si-NMR}$  تنها پیوندهای Si-O-Si را نشان می‌دهد. به عنوان مثال با قرار گرفتن یک یون زیرکنیم به جای سیلیسیم که در موقعیت  $Q^4$  قرار داد باعث خواهد

احتمال اینکه زیرکنیم وارد زنجیره پیوندهای Si-O-Si شود و تعداد پیوندهای غیرپل‌ساز Si-NBO کمتر شود وجود دارد. برای اثبات این فرضیه نتایج آزمون  $^{29}\text{Si-NMR}$  نمونه‌های G-3 و G-Zr-3 با یکدیگر مقایسه شدند.



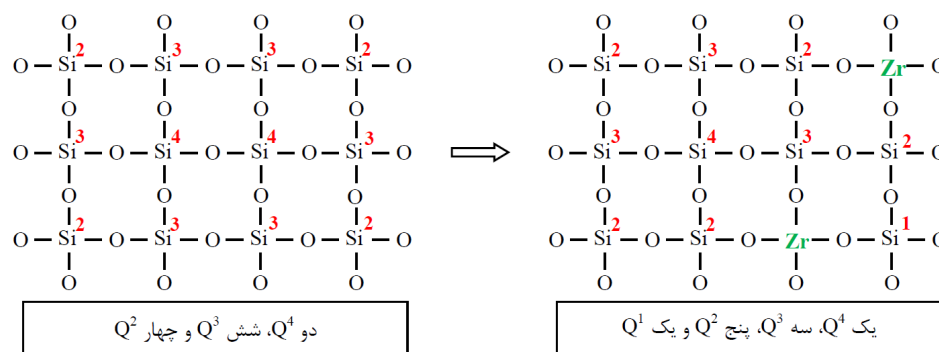
شکل ۴- طیف‌های  $^{29}\text{Si-NMR}$  از ژل‌های G-3 و G-Zr-3.

طیف‌های  $^{29}\text{Si-NMR}$  مربوط به ژل‌های G-3 و G-Zr-3 در شکل ۴ مقایسه شده‌اند. با تطبیق دادن منحنی‌های گوسین<sup>۱</sup> بر طیف‌های به دست آمده، می‌توان درصد  $Q^n$  ( $n$ ) بیانگر تعداد اکسیژن‌های پل‌ساز با Si است) مربوط به پیوندهای چهاروجهی‌های سیلیسیم  $[\text{SiO}_4]$  را مشخص نمود. در جدول ۴ درصد نسبی گونه‌های  $Q^n$  ( $I(Q^n)$ ) و مقدار جابجایی شیمیایی  $^{29}\text{Si}$  آورده شده است. علاوه بر این، میانگین تعداد پیوندهای پل‌ساز تتراهدرون‌های  $[\text{SiO}_4]$  به کمک معادله زیر محاسبه و در جدول ۴ آورده

<sup>1</sup> Gaussian least-square



نشان می‌دهد که با افزودن Zr به ژل، شدت جذب IR برای پیوندهای غیرپل ساز اکسیژن بطور قابل ملاحظه‌ای کم می‌شود (شکل ۳)، یعنی تعداد پیوندهای غیر پل ساز اکسیژن کم می‌شود. در نتیجه Zr نمی‌تواند به عنوان اصلاح کننده ساختار عمل کند.



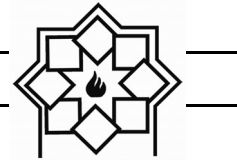
شکل ۵- نمایی شماتیک از قرار گرفتن یونهای Zr در ساختار Si-O-Si به هم پیوسته. اعداد نشانگر n هستند.

می‌کند که محیط اطراف فسفر در این دو رزونانس کاملاً متفاوت است. با توجه به اینکه ثابت شده است که رزونانس ۲/۳ ppm مربوط به گونه‌های Q<sup>0</sup> چهاروجهی فسفر است، رزونانس ۳/۲ ppm- می‌تواند مربوط به فسفر در ترکیب TEP باشد که با سه مولکول اتیل (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) احاطه شده است. شدت زیاد رزونانس شبیه TEP در نمونه G-4 بیانگر آن است که TEP در این ژل کمتر یا اصلاً هیدرولیز نشده است. لذا به نظر می‌رسد کاهش مقدار نسبت مولی آب در سنتز نمونه G از ۱۵ به ۱۲/۵ باعث خواهد شد که TEP بطور کامل هیدرولیز نشود. علاوه بر این، رزونانس ضعیفی در جابجایی شیمیایی ۱۳ ppm- دیده می‌شود که ممکن است مربوط به گونه‌های Q<sup>1</sup> چهاروجهی‌های فسفر باشد که در مجاورت یونهای Ca<sup>2+</sup> قرار دارند. معمولاً جابجایی شیمیایی برای گونه‌های Q<sup>1</sup> در محدوده جابجایی‌های شیمیایی ppm ۱۰- تا ۸ ppm- دیده می‌شود [۲۶].

شد که گونه‌های دیگر سیلیسیم در اطراف آن با یک درجه کاهش یعنی Q<sup>3</sup> یا Q<sup>2</sup> مشاهده شوند. البته این احتمال نیز وجود دارد که Zr به عنوان اصلاح کننده ساختار شیشه عمل کند و باعث کاهش پیوستگی شبکه شیشه شود. اما احتمال بروز این پدیده بسیار کم است؛ زیرا نتایج FTIR در شکل ۳

نتایج آزمون <sup>31</sup>P-NMR روی ژل‌های سنتز شده در شکل ۶ نشان داده شده است. طیف‌های مربوط به نمونه‌های G-3 و G-4 رزونانس‌های مغناطیسی در جابجایی شیمیایی یکسانی اما با شدت‌های بسیار متفاوت را نشان می‌دهند. رزونانس موجود در جابجایی شیمیایی ۲/۳ ppm را می‌توان به گونه‌های Q<sup>0</sup> چهاروجهی فسفر نسبت داد که اکسیژن‌های چهارگوشه‌ی آن در مجاورت یونهای Ca<sup>2+</sup> قرار دارند [۲۵]. رزونانس دیگر در جابجایی شیمیایی ۳/۲ ppm- ممکن است مربوط به گونه‌های مولکولی TEP (منبع تأمین فسفر در فرآیند سنتز) باشد. آنالیز بازبانی مغناطیسی برای نمونه‌ی G-3 که نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است نشان می‌دهد که زمان آسایش بردار مغناطیسی<sup>۱</sup> فسفر در این دو رزونانس، بسیار متفاوت است (۲ ± ۲۳ ثانیه و ۲ ± ۱۵۰ ثانیه به ترتیب برای رزونانس‌های ۲/۳ ppm و ۳/۲ ppm-). این امر تأیید

<sup>1</sup> Spin-lattice relaxation time

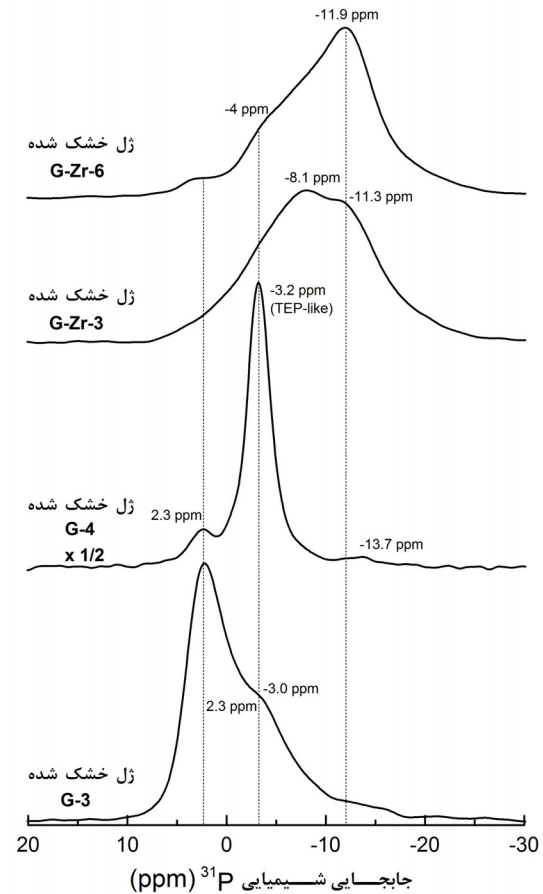


رزونانس‌های  $2/3$  ppm و  $-3/2$  ppm در نمونه‌های حاوی Zr نیز دیده می‌شوند؛ اما شدت آنها بسیار کمتر است. با این حال، دو رزونانس قوی در  $-8/1$  ppm و  $-11/9$  ppm یا  $-11/3$  در این دو نمونه دیده می‌شود که می‌توان آنها را به گونه‌های  $Q^1$  چهاروجهی‌های فسفر نسبت داد که در مجاورت یون های  $Ca^{2+}$  قرار دارند. با این حال، امکان وجود گونه‌های  $Q^0$  فسفر که حداقل یک اکسیژن آن در مجاورت یون های  $Zr^{4+}$  باشد نیز وجود دارد؛ زیرا احتمالاً رزونانس مغناطیسی آن در محدوده‌ی همین جابجایی شیمیایی قرار می‌گیرد.

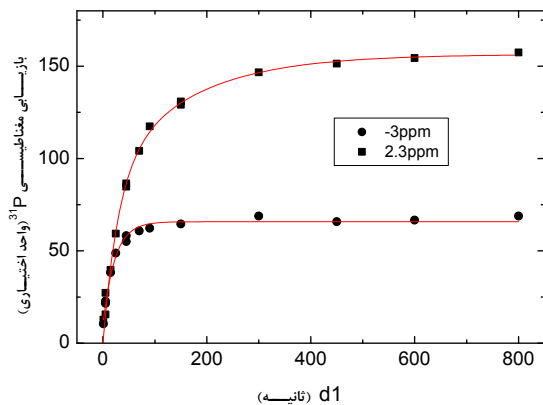
با بررسی ساختار ژل‌های سنتز شده به کمک آنالیزهای XRD، FTIR و NMR می‌توان بطور خلاصه نتیجه گرفت که:

- 1- ژل‌های سنتز شده همگی آمورف هستند (نتایج XRD).
- 2- اگرچه کاهش میزان نسبت مولی آب به مواد اولیه از ۱۵ به ۱۲/۵، باعث کاهش زمان ژل شدن می‌شود؛ اما نتایج NMR نشان می‌دهد که در نسبت ۱۲/۵ (نمونه G-4) TEP هیدرولیز نمی‌شود. لذا نسبت مولی مناسب آب به مواد اولیه در این تحقیق ۱۵ (نمونه G-3) انتخاب شد.
- 3- افزودن نیترات زیرکسیم چه بصورت جامد و چه بصورت محلول در آب تأثیری بر ساختار ژل‌های سنتز شده ندارد (نتایج FTIR و  $^{31}P$ -NMR).

- 4- زیرکسیم وارد شبکه به هم پیوسته‌ی چهاروجهی‌های  $[SiO_4]$  می‌شود (نتایج NMR) و تعداد پیوندهای غیر پل ساز اکسیژن (Si-NBO) کم می‌شود (نتایج FTIR). علاوه بر این، با افزودن زیرکسیم، مقدار گونه‌های  $Q^0$  چهاروجهی فسفر که در مجاورت  $Ca^{2+}$  قرار دارند بسیار



شکل ۶- طیف‌های  $^{31}P$ -NMR ژل‌های G-Zr-3, G-4, G-3 و G-Zr-6.



شکل ۷- میزان بازیابی مغناطیسی بر حسب زمان لازم برای آسایش بردار مغناطیسی فسفر در ژل خشک شده‌ی G-3.



آب نسبت داد. از دمای  $154-375^{\circ}\text{C}$  حدوداً ۱۳ درصد از وزن نمونه کم می‌شود و بر پیک گرمایگر  $214/78^{\circ}\text{C}$  منطبق است. این کاهش وزن را می‌توان به خروج آب مولکولی و ترکیبات آلی مانند الکل نسبت داد. در محدوده دمای  $375-703^{\circ}\text{C}$  کاهش وزنی در حدود ۱۷ درصد مشاهده می‌شود که متناظر با پیک گرمایگر  $528/74^{\circ}\text{C}$  است. این کاهش وزن مربوط به خروج نیترات‌ها از نمونه است. در مجموع ۴۱ درصد کاهش وزن در نمونه G-3 مشاهده می‌شود. پیک گرمایزی  $935/88^{\circ}\text{C}$  مربوط به تبلور فازی در نمونه G-3 است. در نمونه G-Zr-3، به ترتیب ۱۱، ۸، ۲۱/۵ درصد کاهش وزن در محدوده دمایی  $158-258^{\circ}\text{C}$ ،  $258-271^{\circ}\text{C}$  و  $158-271^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. ترتیب واکنش‌ها در این نمونه مانند نمونه G-3 است و دو پیک گرمایگر  $99/4^{\circ}\text{C}$  و  $501/8^{\circ}\text{C}$  را می‌توان به کاهش وزن در این نمونه نسبت داد. افزایش میزان کاهش وزن ناشی از خروج نیترات در نمونه G-Zr-3 را می‌توان به افزودن نیترات زیرکیم به جای آلکوکسیدها (TEOS و TEP) در این ترکیب نسبت داد که باعث افزایش مقدار نیترات فرار می‌گردد. دمای تبلور در این نمونه متناسب با پیک‌های گرمایزی  $936/5^{\circ}\text{C}$  و  $1021/2^{\circ}\text{C}$  است. در این تحقیق، نتایج DTA-TG نشان می‌دهد که حرارت دادن ژل‌ها در نزدیکی دمای  $700^{\circ}\text{C}$  برای خروج نیترات‌ها و تشکیل پیوندهای شیشه کافی است. لذا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به عنوان دمای پایدارسازی ساختار شیشه انتخاب شد. لذا با عملیات حرارتی ژل‌های G-3 و G-Zr-3 در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت به ترتیب شیشه‌های G و G-Zr تهیه شدند.

کم می‌شود و گونه‌های جدید  $Q^1$  فسفر یا  $Q^0$ ‌هایی که در مجاورت یون‌های  $Zr^{4+}$  قرار دارند ظاهر می‌شوند. نتایج فوق نشان می‌دهد که ژل‌های G-3 و G-Zr-3 نمونه‌هایی بهینه هستند که سنتز آنها ساده‌تر است. لذا برای مطالعات بعدی و سنتز شیشه‌های مد نظر انتخاب شدند.

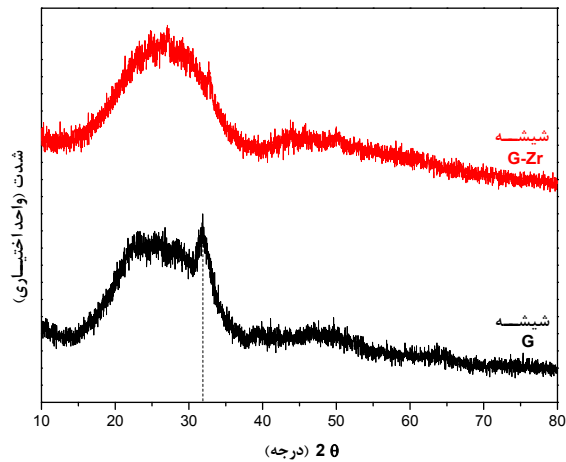
### ۳-۳- تبدیل ژل‌ها به شیشه

معمولاً در تهیه‌ی شیشه‌های زیستی به روش سل-ژل، ژل‌های سنتز شده در دمایی نزدیک به  $T_g$  حرارت داده می‌شوند تا ترکیبات فرار و محصولات ناشی از واکنش‌های هیدرولیز و پلیمریزاسیون مانند آب، الکل و نیترات‌ها از نمونه خارج شوند. این امر باعث پایدارسازی ساختار شیشه نیز می‌شود و اگر هدف تهیه‌ی شیشه‌ای آمورف باشد، بهتر است از تبلور نیز جلوگیری شود. چنین دمایی اصطلاحاً دمای پایدارسازی شیشه<sup>۱</sup> نامیده می‌شود [۳-۶]. لذا، به منظور تعیین دمای مناسب برای عملیات حرارتی ژل‌های خشک شده و اطمینان از خروج مواد فرار و عدم تبلور شیشه‌ها، رفتار حرارتی آنها به کمک آنالیز حرارتی افتراقی هم زمان (DTA-TG) بررسی شد.

در شکل ۸ (الف و ب) منحنی کاهش وزن ژل‌های خشک شده با افزایش دما (TG) و آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) مربوط به نمونه‌های G-3 (الف) و G-Zr-3 (ب) نشان داده شده است.

از منحنی‌های TG سه مرحله کاهش وزن قابل تشخیص است. برای نمونه‌ی G-3 از دمای محیط تا  $154^{\circ}\text{C}$  تقریباً ۱۱ درصد، کاهش وزن مشاهده می‌شود که منطبق بر پیک گرمایگر  $94/4^{\circ}\text{C}$  است و می‌توان آن را به خروج

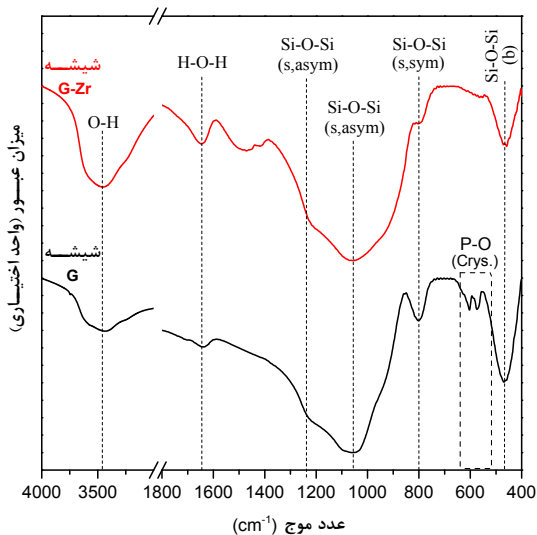
<sup>1</sup> Stabilization Temperature



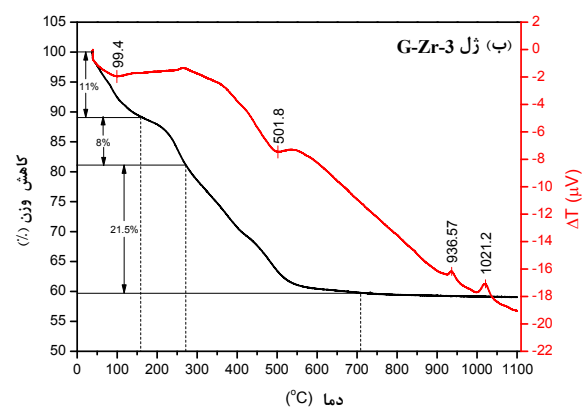
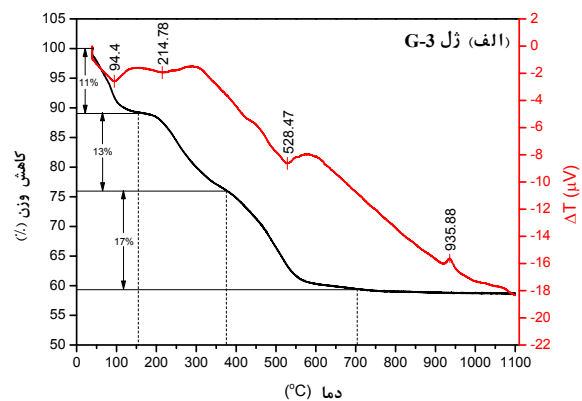
شکل ۹- پراش پرتو X شیشه‌های G و G-Zr.

### ۳-۴- ساختار شیشه‌ها و اثر افزودن زیرکیم

نتایج طیف سنجی FTIR برای شیشه‌های G و G-Zr که به ترتیب با عملیات حرارتی ژل‌های G-3 و G-Zr-3 در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت سنتز شدند در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

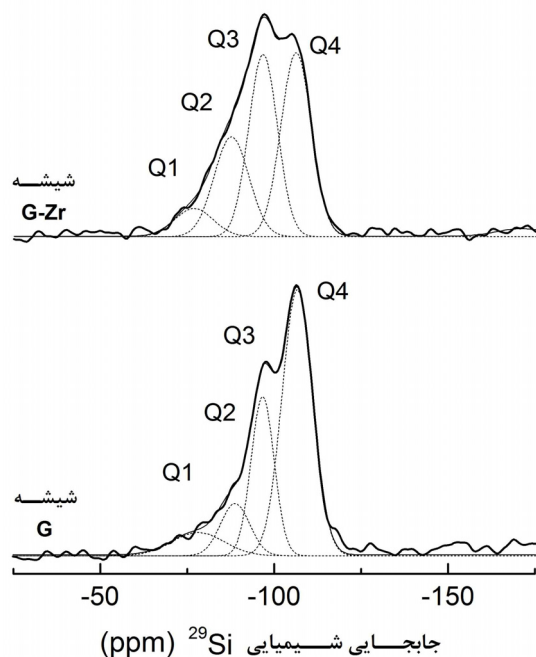


شکل ۱۰- طیف‌های FTIR از پودر شیشه‌های G و G-Zr که در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شدند.



شکل ۸- آنالیزهای TG و DTA ژل‌های G-3 (الف) و G-Zr-3 (ب).

آنالیز پراش پرتو X شیشه‌ی G و G-Zr که در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شده‌اند در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، شیشه‌ها ساختاری آمورف دارند. البته یک قله در نزدیکی زاویه  $32^{\circ}$  در شیشه‌ی G مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به تبلور فاز آپاتیت در این شیشه باشد [۶-۳]. بررسی امکان تبلور جزئی آپاتیت در شیشه‌ی G نیاز به بررسی ساختار شیشه‌ها دارد که در ادامه نتایج آن آورده شده است.



شکل ۱۱- طیف‌های  $^{29}\text{Si}$ -NMR مربوط به شیشه‌های G و G-Zr.

جدول ۵- درصد نسبی گونه‌های  $Q^n$  (I)، جابجایی شیمیایی  $^{29}\text{Si}$  ( $\delta$ ) و میانگین تعداد پیوندهای پل‌ساز اکسیژن در شبکه‌ی Si-O-Si (BO) برای شیشه‌های G و G-Zr.

کد نمونه	شیشه G	ژل G-Zr
$Q^1$	I (%)	۷
	$\delta$ (ppm)	-۷۶/۶
$Q^2$	I (%)	۲۳
	$\delta$ (ppm)	-۸۷/۴
$Q^3$	I (%)	۳۴
	$\delta$ (ppm)	-۹۶/۵
$Q^4$	I (%)	۳۶
	$\delta$ (ppm)	-۱۰۶/۰
$Q^0$	-	-
* BO	۳/۳	۳/۰

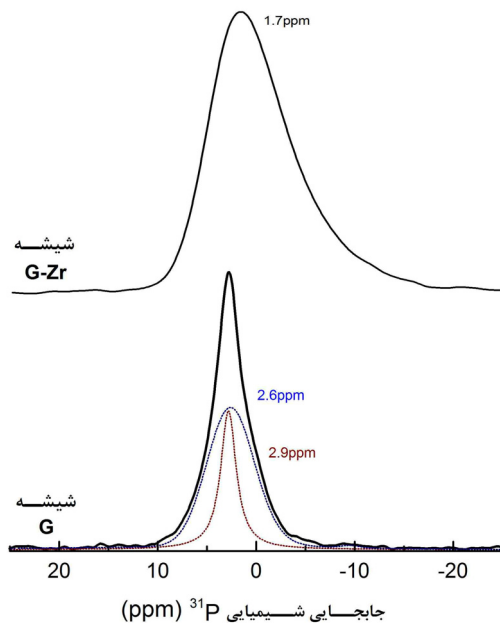
حضور پیوندهای مولکول آب و OH در هر دو شیشه مشهود است. انواع پیوندهای Si-O-Si نیز همانند با پیوندهای مشاهده شده در ژل‌ها در شیشه‌ها دیده می‌شوند. دو تفاوت عمده در طیف FTIR شیشه‌های G و G-Zr دیده می‌شود. اول حضور پیوندهای P-O در طول موج‌های  $573\text{ cm}^{-1}$  و  $604\text{ cm}^{-1}$  در ترکیب G، که در شیشه G-Zr دیده نمی‌شوند. این پیوندها به بلورهایی شبیه فسفات کلسیم مانند آپاتیت نسبت داده می‌شود. دوم، کاهش قابل ملاحظه شدت فرود Si-O-Si در عدد موج  $800\text{ cm}^{-1}$  در نمونه G-Zr است. تبلور جزئی آپاتیت در آنالیز XRD برای نمونه G (شکل ۹) نیز مشاهده شد.

همانطور که از شکل ۱۱ و جدول ۵ بر می‌آید، با افزودن  $\text{ZrO}_2$  به شیشه‌ی G، تعداد گونه‌های  $Q^4$  (تراهدرون سیلیسیم که چهار اکسیژن پل ساز دارد) کم می‌شود و بر تعداد گونه‌های  $Q^2$  و  $Q^3$  افزوده می‌شود. این مسأله در مورد ژل‌های این دو ترکیب نیز مشاهده شد (شکل ۴ و جدول ۴). این پدیده را می‌توان به وارد شدن Zr در ساختار شبکه سیلیکا نسبت داد. قرار گرفتن زیرکنیم در ساختار به هم پیوسته تراهدرون‌های  $[\text{SiO}_4]$  باعث کاهش تعداد گونه‌های  $Q^n$  به  $Q^{n-1}$  می‌شود؛ زیرا آنالیز  $^{29}\text{Si}$ -NMR تنها پیوندهای Si-O-Si را نشان و قرار گرفتن Zr در این زنجیره یک درجه از  $Q^n$  می‌کاهد.





ظاهر شدن یک پراش ضعیف در  $2\theta = 32^\circ$  مربوط به آپاتیت نیز مشاهده شد (شکل ۹).



شکل ۱۲- طیف‌های  $^{31}\text{P}$ -NMR از شیشه‌های G و G-Zr.

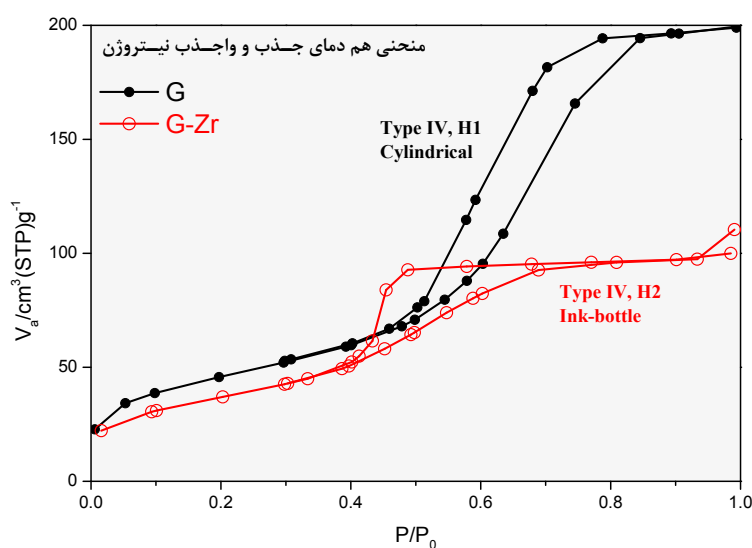
در شکل ۱۲ طیف  $^{31}\text{P}$ -NMR برای شیشه‌ی G-Zr یک رزونانس در جابجایی شیمیایی ۱/۷ ppm را نشان می‌دهد که می‌توان آن را به وجود گروه‌های  $\text{Q}^0$  برای  $[\text{PO}_4]^{3-}$  نسبت داد که در مجاورت  $\text{Ca}^{2+}$  قرار دارند. همانطور که دیده می‌شود، در شیشه‌ی G-Zr اثری از تبلور آپاتیت (وجود منحنی شبیه لورنتز) دیده نمی‌شود.

با در نظر گرفتن این موضوع که شیشه‌های G و G-Zr در این تحقیق در شرایط کاملاً یکسان تهیه شده‌اند، می‌توان انتظار داشت که تغییر ساختار و توزیع تخلخل‌ها در آنها تنها متأثر از تغییر ترکیب یعنی افزودن زیرکینیم باشد. لذا برای بررسی این موضوع اندازه و توزیع تخلخل نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای  $700^\circ\text{C}$  به کمک آنالیز جذب و واجذب نیتروژن (BET-BJH) با یکدیگر مقایسه شدند. منحنی‌های هم دمای جذب  $\text{N}_2$  این دو شیشه در شکل ۱۳ رسم شده است.

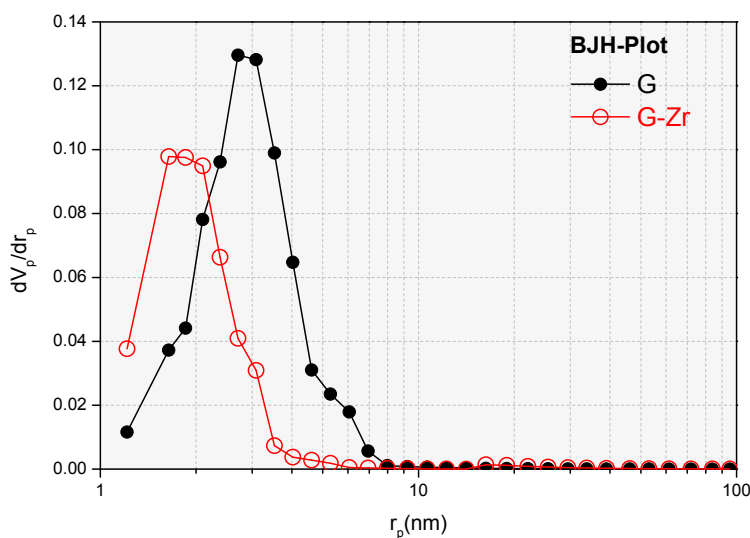
مقایسه جدول ۴ و ۵ نشان می‌دهد که میانگین اکسیژن‌های پل ساز در ژل‌ها بیشتر از شیشه‌ها است. به عبارت دیگر پیوستگی تتراهدرن‌های  $[\text{SiO}_4]$  در ژل‌های خشک شده بیشتر از شیشه‌ها است. دلیل این امر در تحقیق Lin و همکارانش بیان شده است. ایشان نشان داده‌اند که پس از عملیات حرارتی ژل‌های خشک شده در سیستم  $\text{SiO}_2$ -CaO در دماهای بیشتر از  $400^\circ\text{C}$ ، کلسیم وارد ساختار شبکه‌ی ژل سیلیکا می‌شود و پیوستگی آن را کاهش می‌دهد. به طبع آن تعداد اکسیژن‌های پل ساز در شیشه کمتر از ژل خواهد شد. این موضوع نقش کلسیم به عنوان اصلاح کننده در ساختار را تأیید می‌کند [۲۷].

شکل ۱۲ طیف‌های  $^{31}\text{P}$ -NMR مربوط به شیشه‌های G و G-Zr را نشان می‌دهد. در شیشه‌ی G دو منحنی بر هم منطبق شده است. یک منحنی پهن که قله‌ی آن در جابجایی شیمیایی ۲/۵ ppm است و یک منحنی باریک به اصطلاح شبیه منحنی لورنتز<sup>۱</sup> که در موقعیت ۲/۸ ppm قرار گرفته است. با توجه به موقعیت این پیک‌ها، آنها را می‌توان به گروه‌های  $\text{Q}^0$  اورتوفسفات  $[\text{PO}_4]^{3-}$  نسبت داد که در مجاورت  $\text{Ca}^{2+}$  قرار دارند [۲۵ و ۲۶]. منحنی‌های لورنتز در طیف NMR معمولاً در شیشه‌ها مشاهده نمی‌شوند و در ترکیبات بلوری یا ترکیباتی که تحرک مولکولی آنها زیاد است ظاهر می‌شوند. جابجایی شیمیایی مشاهده شده در این ترکیبات با جابجایی شیمیایی مربوط به هیدروکسی آپاتیت (۲/۹ تا ۳/۳ ppm) مطابقت دارد [۲۵ و ۲۶]. لذا می‌توان نتیجه گرفت که در شیشه‌ی G فازهایی شبیه فسفات کلسیم متبلور شده است. این مسأله در آنالیز XRD نیز با

<sup>۱</sup> Lorentz-like



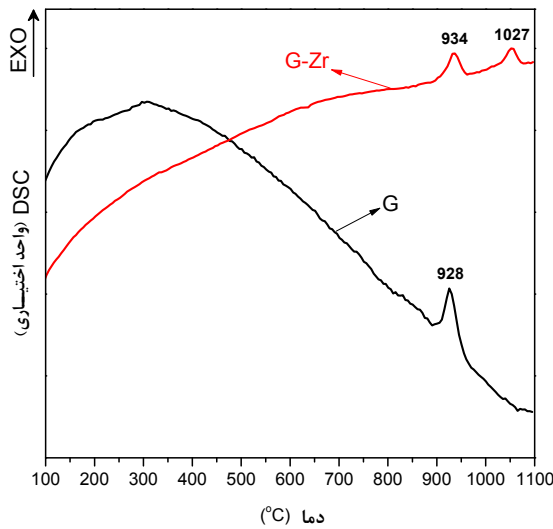
شکل ۱۳- منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب  $N_2$  در شیشه‌های G و G-Zr عملیات حرارتی شده در دمای  $700^\circ C$ .



شکل ۱۴- توزیع اندازه تخلخل‌های شیشه‌های G و G-Zr عملیات حرارتی شده در دمای  $700^\circ C$  به مدت ۳ ساعت.

کمترا شده است و حلقه هیستریزس نیز به فشارهای کمتر منتقل شده است. این نتایج حاکی از کاهش اندازه تخلخل‌ها در نمونه G-Zr نسبت به نمونه G است [۲۸ و ۲۹]. همچنین شکل تخلخل‌ها در نمونه‌ی G استوانه‌ای و در نمونه‌ی G-Zr شبیه ظرف جوهر است. کاهش اندازه تخلخل‌ها با افزودن زیرکینیم در منحنی توزیع اندازه تخلخل‌ها در شکل ۱۴ نیز

بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، منحنی‌های شکل ۱۳ از نوع IV محسوب می‌شوند. منحنی‌های از این نوع، دارای یک لوپ هیستریزس هستند که در فشارهای زیاد، مسیر منحنی واجذب نیتروژن از مسیر جذب آن تبعیت نمی‌کند. این رفتار به وضوح بیانگر وجود تخلخل‌های در ابعاد مزو (۵۰-۲۰۰ nm) در نمونه‌ها است. در نمونه G-Zr میزان جذب و واجذب  $N_2$



شکل ۱۵- منحنی‌های آنالیز حرارتی DSC شیشه‌های G و G-Zr.

قله‌ی گرمایی در دمای  $928^{\circ}\text{C}$  برای شیشه‌ی G و دو قله‌ی گرمازا در  $934^{\circ}\text{C}$  و  $1027^{\circ}\text{C}$  برای شیشه‌ی G-Zr قابل شناسایی است. طیف‌های XRD که در شکل ۱۶ آورده شده است، تبلور فازهای آپاتیت-ولاستونیت و آپاتیت-ولاستونیت-زیرکینیا را به ترتیب در شیشه‌های G و G-Zr که در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت عملیات حرارتی شده‌اند را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج DSC و XRD پیک گرمایی نزدیک به  $900^{\circ}\text{C}$  را می‌توان به تبلور آپاتیت و پیک  $1027^{\circ}\text{C}$  را می‌توان به تبلور فاز زیرکینیا و تترائونال نسبت داد. تبلور آپاتیت در شیشه‌ی G قبلاً در بررسی‌های ساختاری با FTIR و NMR نیز تأیید شد.

انرژی فعالساز ( $E_c$ ) برای تبلور در شیشه‌های G و G-Zr با استفاده از معادله‌ی کیسینگر محاسبه شد. برای این منظور تغییرات  $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$  بر حسب  $\frac{1}{T_p}$  دمای تبلور و  $\Phi$  نرخ گرمایش در آنالیز DSC است) رسم شد.

دیده می‌شود. شکل ۱۳ با استفاده از روش BJH (Barrett, Joyner and Halenda) از روی منحنی هم‌دمای جذب/وا جذب  $\text{N}_2$  رسم شده است [۲۹]. با توجه به این منحنی‌ها، هر دو شیشه دارای توزیع اندازه تخلخل‌های باریک و تک‌قله‌ای<sup>۱</sup> در محدوده مواد مزومتخلخل ( $2 < dp < 50 \text{ nm}$ ) هستند. در جدول ۶ ارقام مربوط به سطح ویژه‌ی پودرهای شیشه، متوسط اندازه تخلخل‌ها و حجم کل تخلخل‌ها خلاصه شده است. میانگین اندازه تخلخل‌ها با افزودن زیرکینیم از ۷ به ۵ نانومتر کاهش می‌یابد. همچنین سطح ویژه و حجم کل تخلخل‌های شیشه‌ی حاوی زیرکینیم کمتر از شیشه پایه است.

جدول ۶- ویژگی‌های ساختاری پودر شیشه‌های G و G-Zr عملیات حرارتی شده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت.

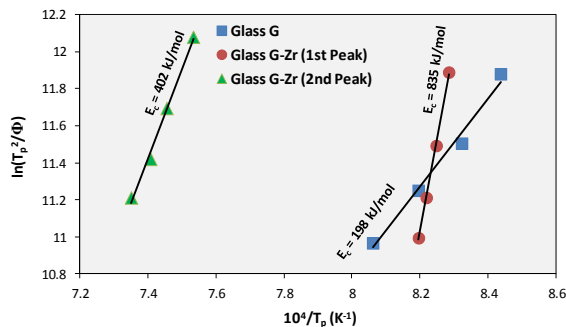
نمونه	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{adv}} (\text{nm})$
شیشه G	۱۶۲/۴۷	۰/۳۰۸۴	۷/۵۹۳
شیشه G-Zr	۱۳۳/۷	۰/۱۷۰۵	۵/۱۰۰۴

تحلیل هم‌زمان نتایج NMR و FTIR در بخش‌های قبلی نشان داد که زیرکینیم در شبکه‌ی شیشه قرار می‌گیرد و از تعداد پیوندهای غیر پل ساز Si-NBO می‌کاهد. وجود یونی مانند  $\text{Zr}^{4+}$  با شدت میدان یونی زیاد در شبکه‌ی شیشه باعث افزایش فشردگی ساختار شیشه و در نتیجه کاهش سطح ویژه و اندازه تخلخل‌ها می‌شود.

### ۳-۵- رفتار تبلور شیشه‌ها

منحنی‌های آنالیز DSC تهیه شده از شیشه‌های G و G-Zr در شکل ۱۵ رسم شده است.

<sup>1</sup> Monomodal

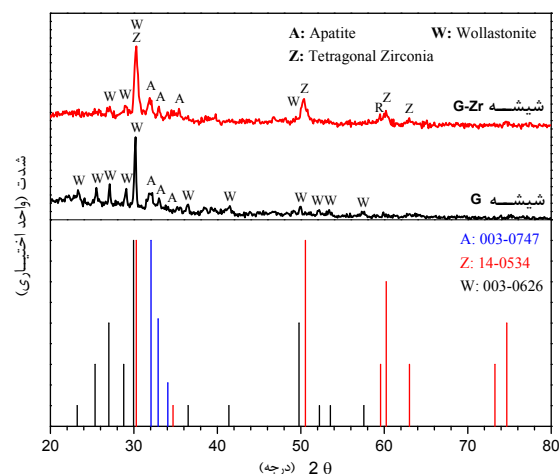


شکل ۱۷- منحنی‌های استفاده شده برای محاسبه انرژی فعالسازی تبلور در شیشه‌های G و G-Zr.

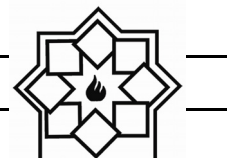
#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، شیشه‌ای حاوی مقدار نسبتاً زیادی  $ZrO_2$  (~ ۱۸ wt.%) به روش سل-ژل تهیه شد تا از فرآیند ذوب در دمای بالا که معمولاً برای ساخت این شیشه‌ها بکار می‌رود پرهیز شود. در فرآیند سل-ژل از محلول با غلظت ۰/۱ مولار اسید نیتریک استفاده شد و نسبت مولی مناسب آب به مواد اولیه برابر با ۱۵ تعیین شد. همچنین افزودن نمک‌ها چه بصورت جامد و چه بصورت حل شده در آب، تغییری در ساختار و خواص شیشه‌های سنتز شده نداد. بررسی ساختار شیشه‌های سنتز شده نشان داد که سیلیسیم و زیرکینیم به عنوان عوامل شیشه‌ساز عمل می‌کنند و کلسیم نقش اصلاح‌کننده ساختار را دارد. فاسفر بصورت گروه‌های اورتوفسفاتی (گونه‌های  $Q^0$ ) در ژل‌ها شناسایی شد. همچنین، افزودن زیرکینیم به شیشه‌ی پایه باعث افزایش انرژی لازم برای تبلور آپاتیت شد. مطالعات ساختاری نشان داد که قرارگیری یون‌های Zr به جای Ca در مجاورت گونه‌های اورتوفسفات مانع از تبلور آپاتیت می‌شود. همچنین وجود Zr به عنوان عامل شیشه‌ساز که شدت میدان یونی زیادی دارد باعث کاهش سطح ویژه و اندازه متوسط تخلخل

منحنی‌های رسم شده در شکل ۱۷ نشان داده شده است. حاصلضرب شیب خط‌های رسم شده در ثابت جهانی گازها (R) برابر با انرژی فعالسازی تبلور ( $E_c$ ) خواهد بود. محاسبه شده نشان می‌دهد که انرژی لازم برای تبلور آپاتیت در شیشه G برابر با ۱۹۸ kJ/mol و در شیشه‌ی G-Zr برابر با ۸۳۵ kJ/mol است. همچنین انرژی فعالسازی تبلور برای زیرکینیم ۴۰۲ kJ/mol است. لذا به نظر می‌رسد که افزودن زیرکینیم به شیشه‌ی G باعث افزایش انرژی لازم برای تبلور آپاتیت خواهد شد. مطالعات ساختار ژل‌ها و شیشه‌ها با آنالیز  $^{31}P$ -NMR (شکل‌های ۶ و ۱۲) نشان داد که حضور  $ZrO_2$  در ترکیب شیشه باعث تغییر محیط اطراف گونه‌های اورتوفسفات  $[PO_4]^{3-}$  می‌شود. در واقع  $Zr^{4+}$  با شدت میدان یونی زیاد جایگزین بخشی از  $Ca^{2+}$  در اطراف  $[PO_4]^{3-}$  می‌شود. انتقال جابجایی شیمیایی  $^{31}P$  به عددهای کمتر (شکل‌های ۶ و ۱۲) می‌تواند مبین این موضوع باشد.



شکل ۱۶- منحنی‌های پراش پرتو ایکس از شیشه‌های G و G-Zr عملیات حرارتی شده در دمای  $1000^\circ C$  به مدت ۳ ساعت.



- Yoshida, "Preparation of zirconia-toughened bioactive glass-ceramic composite sinter-hot isostatic pressing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1103-1107, 1992.
- [9] M. Schweiger, M. Frank, C. V. Clausbruch, W. Höland and V. Rheinberger, "Microstructure and properties of a composite system for dental applications composed of glass-ceramics in the  $\text{SiO}_2\text{-LiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  system and  $\text{ZrO}_2$ -ceramic (TZP)", *J. Mater. Sci.*, 34, 4563-4572, 1999.
- [10] M. Montazerian, P. Alizadeh and B. Eftekhari Yekta, "Pressureless sintering and mechanical properties of mica glass-ceramic/Y-PSZ composite", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 2687-2692, 2008.
- [11] M. Montazerian, P. Alizadeh and B. Eftekhari Yekta, "Processing and properties of a mica-apatite glass-ceramic reinforced with Y-PSZ particles", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 2693-2699, 2008.
- [12] F. Tallia, M. Gallo, L. Pontiroli, F. Bairo, S. Fiorilli, B. Onida, G.C. Anselmetti, A. Manca and C. Vitale-Brovarene, "Zirconia-containing radiopaque mesoporous bioactive glasses", *Materials Letters*, 130, 281-284, 2014.
- [13] G. Kaur, O. P. Pandey, K. Singh, D. Homa, B. Scott and G. Pickrell, "A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication, and apatite formation", *J. Biomed. Mater. Res. A*, 102, 254-274, 2014.
- [14] Y. Zhu, Y. Zhang, C. Wu, Y. Fang, J. Yang and S. Wang, "The effect of zirconium incorporation on the physiochemical and biological properties of mesoporous bioactive glasses scaffolds", *Microporous and Mesoporous materials*, 143, 311-319, 2011.
- [15] C. Persson, E. Unosson, I. Ajaxon, J. Engstrand, H. Engqvist and W. Xia, "Nano grain sized zirconia-silica glass ceramics for dental applications", *J. the*

در شیشه‌های مزومتخلخل شد. با عملیات حرارتی شیشه‌های سنتز شده در دمای  $1000^\circ\text{C}$  شیشه-سرامیک‌های آپاتیت-ولاستونیت و آپاتیت-ولاستونیت-زیرکینیا تهیه شدند. با توجه به اینکه خاصیت زیست فعالی این شیشه‌ها و شیشه-سرامیک‌های مشتق شده از آنها در تحقیقات دیگر این گروه ثابت شده است، از این شیشه و شیشه-سرامیک‌ها می‌توان به عنوان پودرهای زیست فعال با خاصیت پرتوبندی در ترغیب استخوان‌سازی، ساخت داربست، افزودنی در سیمان‌های استخوانی، پرکننده رزین‌های ترمیمی دندان و غیره استفاده کرد.

## مراجع

- [1] R. Li, "Sol-gel processing of bioactive glass powders", PhD Dissertation, University of Florida, 1991.
- [2] V. Marghussian, "Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications", 1st Edition, Elsevier, 2015.
- [3] D. Arcos and M. Vallet-Regí, "Review: Sol-gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration", *Acta Biomaterialia*, 6, 2874-2888, 2010.
- [4] J. R. Jones, "Review of bioactive glass: from Hench to hybrids", *Acta Biomaterialia*, 9, 4457-4486, 2013.
- [5] M. Erol-Taygun, K. Zheng, and A. R. Boccaccini, "Nanoscale bioactive glass in medical application", *Int. J. App. Glass Science*, 4, 136-148, 2013.
- [6] I. Izquier-Barba, A. J. Salinas, and M. Vallet-Regí, M., "Bioactive glasses: from macro to nano", *Int. J. App. Glass Science*, 4, 149-161, 2013.
- [7] T. Kasuga, M. Yoshida, A. J. Ikushima, M. Tuchiya and H. Kusakari, "Bioactivity of zirconia-toughened glass-ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1884-1888, 1992.
- [8] T. Kasuga, K. Nakajima, T. Uno, and M.



- Res. Part B: Applied Biomaterials, 52, 194-202, 2009.
- [25] M. W. G. Lockyer, D. Holland and R. Dupree, "NMR investigation of the structure of some bioactive and related glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 188[3], 207-219, 1995.
- [26] J. P. Fletcher, R. J. Kirkpatrick, D. Howell and S. H. Risbud, "<sup>31</sup>P Magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of calcium phosphate glasses", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89, 3297-3299, 1993.
- [27] S. Lin, C. Ionescu, K. J. Pike, M. E. Smith and J. R. Jones, "Nanostructure evolution and calcium distribution in sol-gel derived bioactive glass", *J. Mater. Chem.*, 19, 1276-1282, 2009.
- [28] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniwska, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure & Applied Chemistry*, 57, 603-619, 1985.
- [29] M. Kruk, and M. Jaroniec, "Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials", *Chem. Mater.*, 13, 3169-3183, 2001.
- Euro. Ceram. Soc., 32, 4105-4110, 2012.
- [16] K. P. Ananth, S. Suganya, D. Mangalaraj, J. M. J. Ferreira and A. Balamurugan, "Electrophoretic bilayer deposition of zirconia and reinforced bioglass system on Ti6Al4V for implant applications: An in vitro investigation", *J. Mater. Sci. Eng. C*, 33, 4160-4166, 2013.
- [17] C. Vitale-Brovarone, E. Verné, M. Bergui, B. Onida, F. Baino and M. Miola, M. "Injectable osteoinductive bone cements", World Patent Application, WO 2011141889 A1, 2011.
- [18] M. Montazerian, B. Eftekhari Yekta, V. K. Marghussian, C.F. Bellani, R.L. Siqueira and E.D. Zanotto, "Bioactivity and cell proliferation in radiopaque gel-derived CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glass and glass-ceramic powders", *J. Mater. Sci. Eng. C*, 55, 436-447, 2015.
- [19] J. E. Shelby, "Introduction to glass science and technology", 2<sup>nd</sup> edition, The Royal Society of Chemistry, pp. 244-247, 2005.
- [20] J. Roman, S. Padilla and M. Vallet-Regi, "Sol-gel glasses as precursors of bioactive glass ceramics", *Chem. Mater.*, 15, 798-806, 2003.
- [21] Q. Chen, Y. Li, L. Jin, J. M. W. Quinn and P. A. Komesaroff, "A new sol-gel process for producing Na<sub>2</sub>O-containing bioactive glass ceramics", *Acta Biomaterialia*, 6, 4143-4153, 2010.
- [22] H. Aguiar, J. Serra, P. Gonzalez and B. Leon, "Influence of the stabilization temperature on the structure of bioactive sol-gel silicate glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 93[8], 2286-2291, 2010.
- [23] M. Vallet-Regi, J. Roman, S. Padilla, J. C. Doadrio and F. J. Gil, "Bioactivity and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass-ceramics", *J. Mater. Chem.*, 15, 1353-1359, 2005.
- [24] X. Chen, X. Liao, Z. Huang, P. You, C. Chen, Y. Kang and G. Yin, "Synthesis and characterization of novel multiphase bioactive glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system", *J. Biomed. Mater.*