

XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia (OTDK)
Veszprém, 2015. április 9–11.
Kémiai és Vegyipari Szekció

A szén nanocső-hidroxiapatit alapú kompozitok előállítása és jellemzése

Szerző:

Bálint Júlia

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Magyar
Kémia és Vegyészmérnöki Intézet, Vegyészmérnöki szak, IV. év

Témavezetők:

dr.ing. Barabás Réka egyetemi adjunktus,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Magyar
Kémia és Vegyészmérnöki Intézet

dr. Katona Gabriel egyetemi docens,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Magyar
Kémia és Vegyészmérnöki Intézet

Tartalomjegyzék

I. Irodalmi bevezető.....	3
I.1. A kutatás célja.....	3
I.2. Bevezető.....	3
I.3. Kompozitok.....	4
I.4. Hidroxiapatit (HAp).....	4
I.4.1. Az apatitok szerkezete.....	5
I.4.2. A hidroxiapatit előfordulása.....	6
I.4.3. A hidroxiapatit felhasználása.....	7
I.4.4. A hidroxiapatit és szilíciumos hidroxiapatit előállítása.....	8
I.5. Szén nanocsövek.....	10
I.5.1. A szén nanocsövek szerkezete.....	10
I.5.2. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása.....	11
I.5.3. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai.....	11
I.5.4. A nanocsövek toxikussága.....	12
I.6. CNT-HAp kompozitok.....	13
II. Kísérleti rész.....	14
II.1. A kompozitok előállítása.....	14
II.1.1. Mechanikai keveréses módszer.....	14
II.1.2. Együttlecsapásos módszer.....	15
II.2. Anyagjellemzési módszerek.....	15
II.2.1. Fajlagos felület (BET).....	16
II.2.2. Termogravimetria (TG).....	16
II.2.3. Részecskeméret eloszlás mérése lézerdiffrakciós szemcseanalizátor segítségével.....	17
II.2.4. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM).....	19
II.2.5. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM).....	19
II.2.6. Röntgendiffraktometria (XRD).....	20
II.4. A kapott eredmények kiértékelése.....	20
III. Következtetések.....	26
IV. Irodalomjegyzék.....	27

I.Irodalmi bevezető

I.1. A kutatás célja

A millió kutató munkájának köszönhető a tudományok gyors fejlődése az újabb és korszerűbb gépek kifejlesztése. Ez a gyors fejlődés észlelhető az orvostudományban is, hiszen naponként hallhatunk újabb gyógyszer, gyógymód vagy valamilyen gyógyászattal kapcsolatos felfedezésről. A felfedezések egyik szépsége abban rejlik, hogy egy sikeres eredmény eléréséhez nem elég csak egy fajta tudományágot jól ismerni, szükség van több tudományterület ismeretére.

A bioanyagok olyan gyógyászatban felhasznált szintetikus előállított anyagok, melyek kölcsönhatásba lépnek a biológiai rendszerrel. Az orvostudományban az implantátumok használata az emberi testrészek pótlására nem egy új keletű dolog, hiszen Krisztus előtti időkből származó emberi csontvázakon is találtak csonthelyettesítő anyagokat. Az implantátumok készítésében ott rejlik a sokszínűség, melynek értelmében egyre többen kutatják, hogy miből és hogyan érdemes elkészíteni egy adott célnak megfelelő idegen szövetet.

A dolgozat célja szén nanocső-hidroxiapatit alapú kompozitok előállítása és jellemzése. Kutatásunk során eltérő előállítási módszereket felhasználva előállítottunk több fajta hidroxiapatit (HAp) valamint szilíciummal módosított hidroxiapatit (HApSi) alapú kompozitokat felhasználva különböző százaléokban különböző típusú, egy-, két-, több falú, -OH és -COOH csoporttal funkcionizált nanocsöveket. Az előállított kompozitokat többféle vizsgálati módszerrel vizsgáltuk meg.

I.2. Bevezető

A modern anyagtudományként emlegetett multidiszciplináris kutatási tevékenység megjelenésével bátran kijelenthetjük, hogy a mikro- és nanoszerkezetű anyagok korszakában élünk. A nanotechnológia a modern anyagtudományon belül egy robbanásszerűen fejlődő új tudományterület, mely a szabad szemmel nem látható, jellemzően 100 nanométernél kisebb szerkezetek előállításával, jellemzésével, illetve ezen anyagok felhasználására alapuló új technológiák kidolgozásával foglalkozik.

A nanotechnológia teret hódít magának és minden tudományterületbe behatol, amit nem csak a kutatói kíváncsiság motivál, hanem a mai társadalom egyre növekvő igénye. Az élhető egészséges emberi környezet és az ugyancsak elvárt komfortérzet kialakítása elképzelhetetlen új, a régiakat helyettesítő vagy kiegészítő technológiák bevezetése nélkül. Mindez jó befektetésnek ígérkezik, ezért a nanotechnológia a pénzügyi világ számára is új lehetőségeket kínál. [1] Ugyanakkor ez a terület még nagyon új, a mai napig keveset tudni arról, hogy ezek a nanoanyagok hogyan viselkednek és hogyan fejtik ki hatásukat a környezetre és az emberi szervezetre.

I.3. Kompozitok

Bioanyagok alatt azokat az élettelen anyagokat értjük, melyek az emberi szervezettel biokompatibilisek, vagyis az emberi testbe behelyezve, helyileg kölcsönhatásba lépnek az őt körülvevő szövetekkel úgy, hogy közben nem fejtenek ki gyulladást. A bioanyagok meg kell feleljenek bizonyos mechanikai, biológiai és kémiai feltételeknek. Megfelelő mechanikai szilárdsággal és rugalmassággal kell rendelkezzenek, nem tartalmazhatnak toxikus illetve rákkeltő anyagokat, kémiaiilag stabilak kell legyenek a szervezetben.

A **kompozitok**, olyan összetett bioanyagok, melyek két vagy több különböző szerkezetű és méretű (makro, mikro, nano) anyagkombinációból épülnek fel a hasznos tulajdonságok kiemelése és a káros tulajdonságok csökkentése céljából. Az alapanyagot mátrixnak, a többi elemet erősítő fázisoknak nevezzük. Lehetnek szervetlen-szerves (például a hidroxipatit egyenletesen diszpergálva egy biopolimer mátrixban) és szervetlen-szervetlen (például a hidroxipatit/ TiO_2 együttes) kompozitok. [22,23]

I.4. Hidroxipatit (HAp)

Apatitoknak nevezzük mindazokat az anyagokat, melyek $\text{M}_{10}(\text{Z}\text{O}_4)\text{X}_2$ általános képlettel írhatók fel.

M: 1-3 vegyértékű kation: Ca, K, Na, Cd, Pb, Sr

Z: 3-7 vegyértékű ion: P, As, Cr, Si, Al, S

X: -3, -2, -1 vegyértékű ion, semleges molekula, vagy lyukak.

Az apatit a foszfor legfontosabb ásványa. Az apatit összetétele alapján kalcium-foszfát és kalcium-fluorid szilárd oldatának tekinthető, a valóságban azonban kristályos, Ca^{2+} , PO_4^{3-} és F^- ionokból álló termék, melynek a $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ összegképlet felel meg. A hatszöges rendszerbe tartozó kristályai térrácsában a tetraéder alakú PO_4^{3-} ionok között Ca^{2+} és F^- ionok helyezkednek el, de az utóbbit OH^- vagy Cl^- ionok helyettesíthetik. De nemcsak ezek az ionok helyettesíthetők, hanem a kalcium-ion is helyettesíthető különböző fémionokkal.

Így három típusa ismeretes: a fluorid (F^-), a hidroxid (OH^-) és a klór ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$).

A **hidroxiapatit** egy bioanyag, ami a csontok és a fogak fő szervesen összetevője, ezért fontos a biológiai-, fizikai-, és kémiai tulajdonságainak feltárása. A fogzománc ásványanyag tartalmának 95%-át hidroxiapatitok alkotják.

A HAp jelentős mértékben felhasználható implantátumként vagy csonthosszabításra. A bioaktivitás jelentős mértékben függ számos fizikai és kémiai tényezőtől. A hidroxiapatit a trikálciumfoszfát és kalciumhidroxid dupla sója, melynek hasonló a szerkezete a fluorapatitével $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$.

A következő képlettel rendelkezik: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

A molekulatömege 502.31 g/mol.

Fizikai tulajdonságai:

- szilárd, merev, de törékeny
- keménysége: 5 (Mohs féle keménységi skála szerint)
- színe lehet fehér, hamuszürke, sárgás, sárgászöld

Kémiai tulajdonságai:

- ion szubsztitúció: a kalcium kétvegyértékű fémionokkal helyettesíthető, mint a Cd, Cu, Zn, Pb, Hg, Sr, Mg

- reagál savakkal: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 [7]

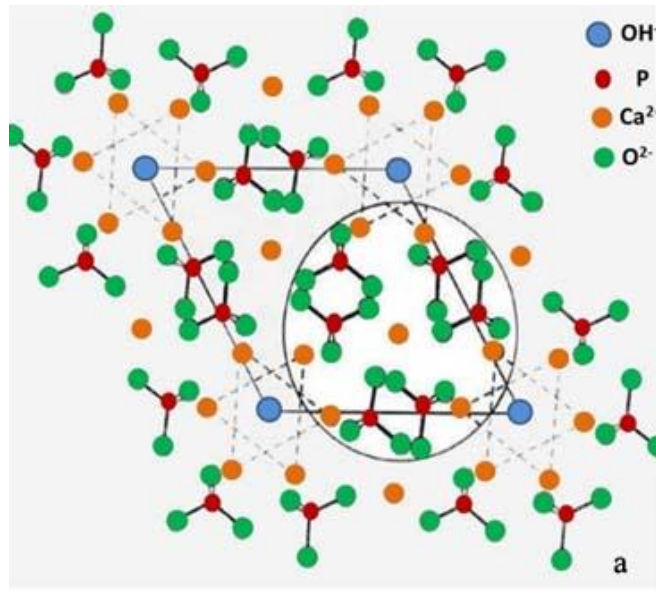
I.4.1. Az apatitok szerkezete

Az apatitok két nagy csoportba oszthatók:

• *Primer* eredetű apatitok, melyek kristályos szerkezete szabad szemmel, vagy mikroszkóppal felismerhető.

- *Szekunder* eredetű apatitok, más néven foszforitok, melyekre a mikrokristályos szerkezet jellemző.

A hidroxiapatit és különböző apatitok kristályszerkezete hexagonális.



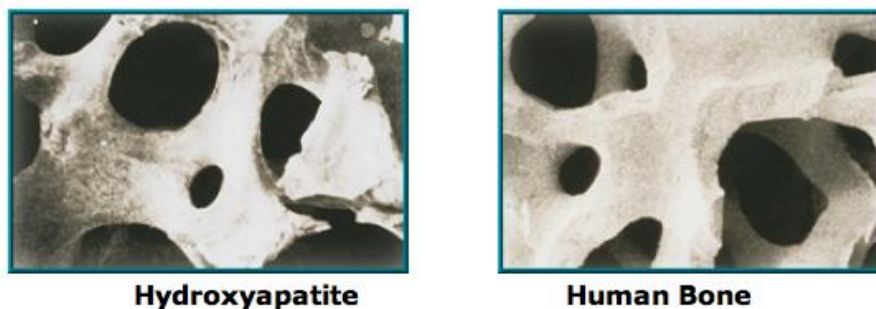
1.Ábra: A hidroxiapatit hexagonális szerkezete

A HAp-Si komponensét felhasználjuk újabban csontváz helyreállító anyagként és megfigyelhetjük, hogy ez a kötőanyag az élő szervezetbe job hatásfokkal épül be.

I.4.2. A hidroxiapatit előfordulása

A hidroxiapatit a fogak és csontok fő ásványi összetevője. A gerincesek legfontosabb vázanyaga, de a tojáshéj és tengeri élőlények (korallak, kagylók) is tartalmaznak hidroxiapatitot [8].

A felnőtt emberi test össztömegének 1.5 %-át kalcium alkotja, ennek a mennyiségnek 99 %-a található a fogakban, csontokban, s amelynek 98 %-a HAp formájába fordul elő. A csontszövet szerves alkotórésze a kollagén, ami sok foszfátcsoportot tartalmaz. Ebbe a mátrixba épül be a hidroxiapatit. A gerincesek csontjai kb. 55 % HAp-ot tartalmaznak. A dentinben, csontban 20-60 nm x 20 nm-es kristályok, a zománcba 500-100 nm x 30 nm-es kristályok vannak.



2. *Ábra:* A HAp és az emberi csont mikroszkópos felvétele [13]

I.4.3. A hidroxiapatit felhasználása

A hidroxiapatit a kemény vagy lágy szövetbe könnyen beépülő csontszerű anyag, amelyet jó bioaktivitása és biokompatibilitása miatt implantátumok, foggyökér, műcsontok előállítására használnak. A sérült vázba beépített hidroxiapatit hozzájárul a csontok újraképződéséhez, ugyanakkor kimutatták, hogy szilícium hozzáadásával növelhető a csontok megjavítási folyamatának sebessége [15]. Nagy felszíne bioaktívan hat, elősegíti az oszteoblasztok megtelepedését, 4-6 hónap alatt teljesen reszorbeálódik. Élettani szerepe a csontok keménységének és szilárdságának fenntartása. A hidroxiapatit a kalcium megkötésére alkalmas mikrokristály.

A hidroxiapatitot az utóbbi harminc évben nagy sikerrel alkalmazzák az ortopédiában, sebészetben, fogászatban stb. A nagy tisztaságú HAp-ot különböző formában és különböző célokra használják:

- kerámiában (foggyökér, fülimplantátum)
- granulátum és por alakban (fogak és csontok üres üregének tömésére),
- implantátumok felületének beborítása.

Az implantátum reszorpciók fokát befolyásolják:

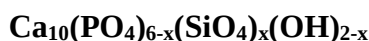
- fizikai tényezők (érintkezési felület, a kristályok nagysága)
- kémiai tulajdonságok (ionok és atomok szubsztitúciója a kristályrácsba)
- biológiai faktorok (kor, nem, szomszédos sejtek típusa)

HAp porózus kompozitok kiváló víztisztító tulajdonsággal rendelkeznek. Olyan szűrőket tudnak előállítani hidroxiapatitból, amely ioncserés eljárással jól tisztítja a vizeket. Ennek ipari alkalmazása a közeljövőben komoly mértékeket ölthet [18]. A hidroxiapatitot még felhasználják adszorbensként (proteinek kromatográfiás

szétválasztására), katalizátorként (alkoholok dehidratációjánál és dehidrogénezésénél), és a fogkrémek előállítására [16].

A szilíciumos hidroxiapatit is fontos apatit fajta, mert a szilíciumnak nagy szerepe van a csontváz fejlődésében. Elsőnek Carlisle utalt a szilícium élettani szerepére és bejelentette, hogy a szilícium jelen van a csontok kalcifikálódásának korai szakaszában. Hasonló tanulmányt tett közzé Schwarz és Milne [17], akik rámutattak, hogy a szilícium hiányossága koponyadeformációt okoz. Ezekből a tanulmányokból kitűnt a szilícium bevitel és a csontok mineralizációja közötti összefüggés. Sok modern bizonyíték megtalálta a szilícium szerepét a csontokban, ami arra ösztönöz minket, hogy használjunk minél több szilíciumban gazdag anyagot (bioaktív üveget), melyek tartalmazhatnak akár 30-50% SiO_2 -ot is. A bioaktivitása ezeknek a SiO_2 -ban gazdag képződményeknek összefügg a SiO_2 és a Si szerepével a felület reakcióiban. A Si beépülve a hidroxiapatit szerkezetébe megnöveli annak bioaktivitását, mivel a Si és a SiO_2 megerősítik a bioaktivitást az üveg alapú anyagoknál.

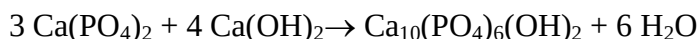
A hidroxiapatit előnye a bioüvegekkel szemben, hogy kémiaiilag hasonlít a csontok szervesen összetevőéhez, ezért ha bioaktivitást akarunk elérni a hidroxiapatitnál elég ha szilíciumot juttatunk a szerkezetébe. A szilíciumos hidroxiapatit képlete a következő:



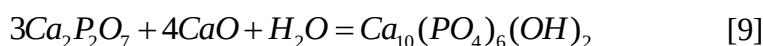
I.4.4. A hidroxiapatit és szilíciumos hidroxiapatit előállítása

A hidroxiapatit előállítható kémiai úton a következő módszerekkel:

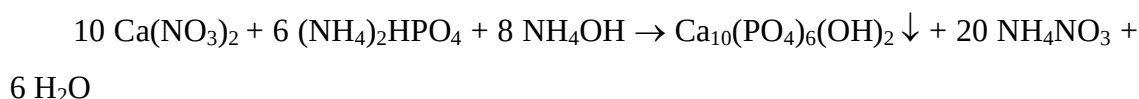
- **Szilárd fázisban**



- **Hidrotermális módszerrel**



- **Csapadékos módszerrel**



A HAp-nak, mint implantátum anyagnak nem túl előnyösek a mechanikai tulajdonságai, ezért ezen tulajdonságok javítása érdekében különböző anyagokat adunk hozzá.

Az alábbi táblázatban is látható, hogy ha a hidroxipatit-hoz szilíciumot adunk hozzá, akkor ez a fajlagos felületének a növekedését vonja maga után. Ha nagyobb a fajlagos felülete, nagyobb az adszorpciós képessége az anyagnak [10].

Anyag	Fajlagos felület (m ² /g)	Átlag porozitás (ml/g)
HAp	73.6811	0.24025
HAp-Si 5%	89.7856	0.2765
HAp-Si 10%	124.3709	0.4562
HAp-Si 15%	87.7182	0.2512

1. Táblázat: A beépített szilícium függvényében a fajlagos felület változása [10]

Ebben a táblázatban megfigyelhető, hogy a beépített szilícium mennyiségének a növekedésével nő a fajlagos felület, majd 10% felett csökken a fajlagos felület.

A szilíciumos hidroxipatit por előállítására különböző módszerek vannak, ezek a következők:

- **Csapadékos módszer** [11]
- **Szol-gél módszer** [12]
- **Szilárd fázisban** [14]
- **Hidrotermális módszer**

Ebben a fejezetben fény derült arra, hogy sok kutató foglalkozik a hidroxipatit alapú anyagok előnyösebb előállításával, mivel nagyon jó adszorpciós és biokompatibilis képességgel rendelkeznek.

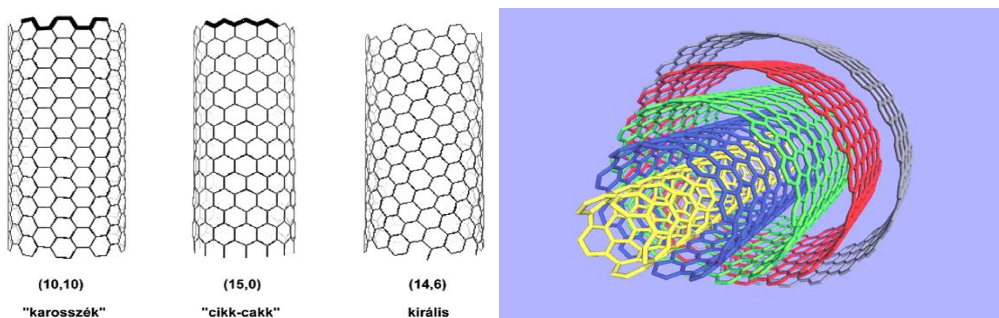
A HAp gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, ezért lényeges, hogy a porózus HAp váz mechanikai tulajdonságait úgy fejlesszék, hogy a porózus szerkezet megmaradjon. A **szén nanocső** (CNT) megfelelő erősítésnek bizonyul mivel kiváló mechanikai tulajdonságokkal, mint például páratlan rugalmassággal, hajlékonysággal és szakítószilárdsággal rendelkezik.

I.5. Szén nanocsövek

A szén nanocsövek (CNT) 1991 óta ismertek és azóta folyamatosan, vizsgálják igen nagy sikerrel. Egyre több fajta és nagyobb mennyiségű szén nanocsövet állítanak elő, melyek szén-szálakból állnak. A szén-szálak felhasználási területei rendkívül szerteágazóak; kiváló mechanikai tulajdonságaik mellett adszorpciós és elektromos tulajdonságaikat is kihasználják, valamint katalizátorhordozóként is remekül felhasználhatók.[1,5]

I.5.1. A szén nanocsövek szerkezete

A szén nanocsöveknek két alapvető csoportja van: az *egyfalú* és a *többsfalú* nanocsövek. Előbbi esetben a nanocső egy tökéletes hengerré tekert, egyetlen atom vastagságú grafitréteg, míg az utóbbiak koaxiálisan egymásban elhelyezkedő egyfalú csövekből épülnek fel úgy, hogy a hengerek egymástól 0,34 nm távolságban vannak. Az egymásba épülő csövek száma 2-től több tízig, vagy akár 100-ig is változhat. Egy grafit-sík egyfalú csövé tekercsét többféleképpen valósíthatjuk meg, ebből következik, hogy az egyfalú szén nanocsövek tulajdonságai is sokfélék lehetnek.[1] Az egyfalú nanocsövek szerkezetük szempontjából három fő csoportra oszthatók, "cikk-cakk", karosszék illetve királis nanocsövek (**1. ábra**)[2,5]. A nanocsövek változatosságát a feltekercsítés többféle lehetősége biztosítja. Az egyfalú szén nanocsövek átmérője tág határok között változhat. A legkisebb átmérő, amit kísérletileg sikerült szintetizálni, 0,4 nm[3,4].



3. Ábra. Egy- és többsfalú szén nanocsövek fajtái

I.5.2. Szén nanocsövek előállítása és tisztítása

Jobban megismerve a szén nanocsövek kiváló tulajdonságait, felmerült az igény ipari léptékű előállításukra. A szén nanocsövek tulajdonságait jelentősen befolyásolja az előállításukra alkalmazott szintézismódszer. Olyan eljárásra van szükség, mely során nem képződik más széntartalmú termék, továbbá jól definiált méretű és szerkezetű részecskék állíthatók elő vele.

A szén nanocsövek előállíthatóak:

- Elektromos ívkisülésben
- Lézeres elpárologtatással
- Szénhidrogének katalitikus bontásával [26]

A szén nanocsövek tisztítása rendkívül fontos lépés a gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából. A szintézis során sok olyan anyag marad a termékben, mely kedvezőtlenül befolyásolná felhasználhatóságukat, ezért ezeket el kell távolítani.[1,3]

I.5.3. Szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai

A nanocsövek különleges tulajdonságait a méretük, a szerkezetük és a felépítésük együttesen határozza meg. A nanocsövek hossz tengelye mentén az atomok szabályos elrendeződésben helyezkednek el, hasonlóan egy hengerré tekert, egy atomi réteg vastag grafitsíkhöz, és ez a nagyon szigorú topológia biztosítja, hogy a nanocsövek tengelyirányban mutatott tulajdonságai a grafit síkbeli tulajdonságaihoz hasonlítsanak. Ilyen tulajdonságok a jó vezetőképesség, mechanikai szilárdság, vagy a kémiai ellenállóképesség. Méretük folytán nagy a felületük, ami mechanikai és kémiai alkalmazásoknál teszi az anyagot értékesé. A többfalú nanocsövek BET felülete néhány száz négyzetméter grammonként. Az egyfalú nanocsövek fajlagos felülete egy nagyságrenddel nagyobb, mint a többfalúaké. A szén nanocsövek igen könnyű anyagok. Az egyfalúak sűrűsége néhány tized g/cm^3 , míg a többfalúaké ennek kétszerese, háromszorosa is lehet. Sűrűségüket, mint a többi jellemző fizikai paramétert, az előállítás módszere és a tisztítás foka jelentősen befolyásolja.

A szén nanocsövek mechanikai tulajdonságai is különlegesek.

Anyagok	Rugalmasság/ Young modulus (GPa)	Szakító- szilárdság (GPa)	Sűrűség (g/cm ³)	Normalizált erő- tömeg arány
Egyfalú-CNT	542 - 1,054	~ 150	1.4	462
Többfalú CNT	400 - 1,200	~ 150	1.8 - 2.6	15
Acél	~208	0.4	7.8	1
Titánium	103	~ 2	4.5	2
Epoxy	3.5	0.05	1.25	
Fa	16	0.08	0.6	

2. Táblázat: A CNT és más anyagok mechanikai tulajdonságai közötti összehasonlítás [31]

Szakítószilárdságuk példa nélküli, 75-ször nagyobb az acélénál, noha sűrűségük csak hatoda az acélénak. Mindezen tulajdonságok miatt a szén nanocsövek rendkívül fontos szerepet játszhatnak a könnyű, ugyanakkor nagyon erős anyagok szintézisében. A szén nanocsövekkel erősített polimerek a könnyű és erős kompozitok új családját jelenthetik.

A szén nanocsövekből szupererős fonalakat lehet fonni polivinilalkohol segítségével. A néhány mikron átmérőjű szálak hossza akár több száz méter is lehet és a fonálból szőtt ruhaanyagok mechanikailag ellenállóbbak lehetnek bármely más ismert természetes vagy mesterséges anyagnál. Szokás az anyagok szívósságát azzal a tömegegységre jutó energiával jellemezni, amit az anyag szakadás – vagy törés – nélkül képes elnyelni. [3,4,5]

I.5.4. A nanocsövek toxikussága

A nanotechnológia, mint kutatási terület még nagyon új, a mai napig keveset tudni arról, hogy a nanoanyagok hogyan viselkednek és hogyan fejtik ki hatásukat a környezetre és az emberi szervezetre. Mindezekért toxikussági vizsgálatokat is végeztek szén nanocsövekre.

Kísérleteket végeztek patkányokon, melyeknek eredményeként toxikussági szabályokat írtak elő a nanocsövek használatára nézve. Korlátozták a nanocsövek laborban való használatát, mert levegő útján a tüdőbe kerülhetnek, ahol kis csomókat hozhatnak létre gátolva ezzel a tüdő normális működését. Viszont ezek a szabályozások nem vonatkoznak egyformán minden szén nanocsőre, minden anyagra értékelni kell a környezeti és emberi egészségügyi kockázatokat. [6]

I.6. CNT-HAp kompozitok

A HAp gyenge mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, melyek szén nanocső (CNT) hozzáadásával javíthatóak.

A szén nanocsöveket kedvező fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt egyre szélesebb körben használják kompozitok készítésére. A keletkező kompozitok tulajdonságai függenek az alkalmazott nanocsövek egyedi tulajdonságaitól, azok mennyiségétől, a mátrixba való eloszlásuktól és a nanocső-mátrix kölcsönhatástól is.[26]

A kompozit előállításához különböző módszerek ismeretesek [32]:

- **Mechanikai keverés**
- **Együttlecsapásos**
- **Szol-gél**

A legnagyobb kihívást a CNT alkalmazásában az aggregációs hajlama jelenti, ugyanis az aggregációk megakadályozzák a megerősítő vagy vezetőképesség növelő hatását, ezért fontos a CNT homogén eloszlása egy kompozitban. A CNT funkcionálizálásával, mely leggyakrabban karboxil és hidroxil csoportokkal történik, csökken az aggregációs fok és megnövekedik a reakcióképesség [33].

II. Kísérleti rész

Célunk olyan szén nanocső-hidroxiapatit alapú kompozitok előállítása, melyekhez alapanyagként felhasználtunk hidroxiapatitot (HAp), szilíciummal módosított hidroxiapatitot (HApSi) és különböző százalékban különböző típusú, egy-, két-, több falú, -OH és -COOH csoporttal funkcionizált nanocsöveket.

II.1. A kompozitok előállítása

Felhasznált anyagok:

- Kalcium-nitrát ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)
- Ammónium-hidrogén-foszfát ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)
- Nátrium-szilikát (vízüveg: Na_2SiO_3)
- Oldószerek: Tritonx, etanol, víz
- Ammónium-hidroxid (NH_4OH - 25%-os)
- Szén nanocsövek:

Típusok	Hidroxil csoporttal funkcionizált- OH	Karboxil csoporttal funkcionizált- COOH
Egyfalú: SW	SOH	SCOOH
Kétfalú: DW	DOH	DCOOH
Sokfalú: MW	MOH	MCOOH

3.Táblázat: Felhasznált szén nanocső fajták

II.1.1. Mechanikai keverési módszer

1. Etanolban való keverés

20 ml etanolban, szoba hőmérsékleten 1g HAp port és megfelelő mennyiségű CNT-t 7 napon át 400 ford/min keverési sebességgel keverve majd 105°C-on szárítva állítottuk elő kompozitjainkat.

2. Triton X-ben való keverés

20 ml Triton X-ben, szoba hőmérsékleten 1g HAP port és megfelelő mennyiségű CNT-t 5 napon át 1150 ford/min keverési sebesség mellett majd 300°C kiégetve állítottuk elő kompozitjainkat.

II.1.2. Együttlesapásos módszer

1. A CNT-HAp kompozitok előállítása

A *csapadékos módszer* a leggyakrabban alkalmazott módszer a hidroxiapatit előállítására, a könnyű megvalósítása miatt. A szén nanocsövet a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vizes oldatában 10 percet kevertettük a jobb diszpergálás miatt, majd az elegyhez adtuk $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vizes oldatát. Bázikus közegben (pH=10-11) elegyítjük 22 óráig folyamatos keverés mellett [24,25]. A kapott szuszpenziót szűrés és mosás után 24 órán át 105°C-on szárítottuk.

2. A CNT-HApSi kompozitok előállítása

Ebben az esetben is ugyanugy járunk el, mint a HAp alapú kompozitok előállításánál, különbség, hogy a $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ vizes oldatával egyszerre adagoljuk hozzá a szilícium forrásként használt Na_2SiO_3 oldatát. A kompozitok szerkezetükben 10% SiO_2 -ot tartalmaznak, mivel ez a maximális mennyiség, mely képes a HAp szerkezetébe beépülni [34].



4. *Ábra:* Szén nanocső-hidroxiapatit alapú kompozit

II.2. Anyagjellemzési módszerek

II.2.1. Fajlagos felület mérése (BET)

A minta fajlagos felületét és a pórusméret eloszlását nitrogén adszorpciós izoterma felvételével határozzák meg. A méréseket alacsony hőmérsékleten a cseppfolyós nitrogén forráspontján (-198°C -on) és 1 bar alatti nyomáson végzik. Mérés előtt a mintát gáztalanítják. A fajlagos felületet valamely gáznak a szilárd minta felületén létrejött fizikai adszorpciója és a felületen monomolekuláris réteget képező az adszorbeált gáz mennyiségi kiszámítása alapján határozzák meg BET (Brunauer, Emmett és Teller) módszerrel. [26]

II.2.2. Termogravimetria (TG)

A termogravimetriás mérés során ismert tömegű mintát előre meghatározott, általában inert gáz (pl. nitrogén) atmoszférában egy bizonyos hőmérsékletprogram szerint melegítik, és közben folyamatosan mérik a tömegét. Az így kapott termogravimetriás profilból általában az anyag vízvesztési és bomlási lépcsőinek, valamint oxigén atmoszféra esetén oxidációjának az adott mintára jellemző hőmérséklete határozható meg. [26,27]

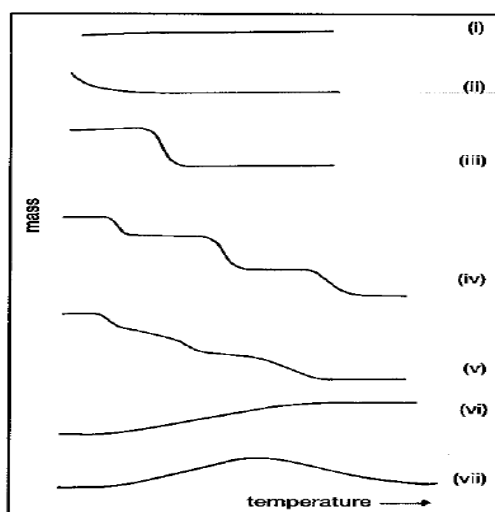


Figure 3.7 Main types of thermogravimetric (TG) curves. (Based on Duval, C. (1963) *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn. and Daniels, T. (1973) *Thermal Analysis*, Kogan Page, London, with permission.)

5. Ábra: Termogravimetriás görbék lefutása és interpretálása [35]

- i. - nincs tömegváltozás: nincs illékony termék, más módszer is szükséges egyéb reakciók/változások kizárására, stabilitás kinyilatkoztatására
- ii. - gyors kezdeti súlyvesztés: deszorpció, száradás
- iii. - hőbomlás egyetlen lépésben: stabilitási határok, sztöchiometria meghatározása, reakció kinetikai vizsgálat/modellezés
- iv. - többlepcsős súlyvesztés: bomlás viszonylag stabil köztitermékekkel
- v. - szintén többlepcsős bomlás, de stabil intermedierek nélkül, átlapoló bomlási folyamatok, kevés információ a sztöchiometriáról (felbontás növelése: felfűtési sebesség, bemérés csökkentése)
- vi. - súlynövekedés a környező atmoszférából, pl. Oxidáció
- vii. - átmeneti stabilitású termék (ritkán az oxidációs termék újra elbomlik magasabb hőmérsékleten) [28]

II.2.3. Részecskeméret eloszlás mérése lézerdiffrakciós szemcseanalizátor segítségével



6. Ábra: Lézerdiffrakciós szemcseanalizátor

A részecskeméret-eloszlás meghatározására alkalmas módszer. A nagyon finomtól a nagyon durva szemcsék meghatározásáig, mérési tartománya 0,01-300 μm . Lézerdiffrakciós technológiával működő berendezés, a lézerfény szóródásán alapuló

módszer, a monokromatikus lézerefényt egy speciálisan kialakított kvarckristály biztosítja. A berendezés félautomata üzemmódban dolgozik, számítógéphez kötött, innen irányítható a mérés és az eredmények feldolgozása. Működési elve a szuszpenzióban levő részecskéknek a nem abszorbeált fény mérésén alapszik.

Mérés elve:

A lézersugár a részecskével találkozva különbözőképpen megtörik, a részecskeméret függvényében. A kis részecskék nagy szögben, a nagy részecskék kis szögben, az azonos méretűek pedig azonos szögben törnek meg a lézersugarat. A diszpergált szemcsék és a fénynyaláb kölcsönhatása az egyes szögirányokban különböző fényintenzitással jellemezhető fényszóródási mintázatot eredményez. A teljes szögintenzitás-eloszlást, amely magába foglalja mind a direkt mind a szórt fényt, melyet egy gyűjtőlencsével fókuszálnak, a lencse pedig leképezi a szóródási mintázatot. A szemcsék által eltérő szögben szórt fényt multielemens detektorokkal mérik, és a szóródási képhez tartozó numerikus értékeket tárolják a további értékeléshez, majd ezeket az értékeket a megfelelő optikai modell, és matematikai eljárás alkalmazásával úgy alakítják, hogy a teljes térfogat diszkrét számú mérete szerinti felosztásával arányosan egy térfogat, felület, hossz vagy szám szerinti szemcseméret eloszlást eredményezzen.

A lézerdiffrakciós technika nem tud különbséget tenni az egyedi részecskék fényszórása és az elsődleges szemcsékből készült agglomerátumok (cementálódott szemcsehalmaz) illetve aggregátumok (lazán adhézióval kötődő szemcsehalmaz) fényszóródása között.

Mérés menete:

A mérendő mintát szuszpenzió formában kell adagolni a készülék mérőcellájába, a minta ultrahanggal van diszpergálva a szuszpenziós közegben, a szuszpenziós közeg kétszer desztillált víz. Mivel a mintán átjutott lézerefény energiája arányos a szuszpenzióban található szemcsék mennyiségével, nagyon híg szuszpenziót kell használnunk, annak érdekében, hogy értékelhető szórt fény intenzitást kapjunk, mely egyenesen arányos a részecske méretével.

A mintát addig kell adagolni míg a készülék kimutatja, hogy elérte a méréshez szükséges abszorbanciát. Egy interface-en keresztül az eredmények a számítógépbe továbbítódnak, itt egy adatlap formájában jelennek meg az eredmények, melyről leolvasható az átlagszemcseméret: térfogat, felület, hossz és szám szerint kiválasztva a

megfelelő parancsot, valamint megfigyelhető a részecskeméret eloszlása is, melyet a program grafikon formájában rögzít.

Az általunk használt készülék: **SHIMADZU SALD-7101** Nano Particle Size Analyser.

II.2.4. Transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM)

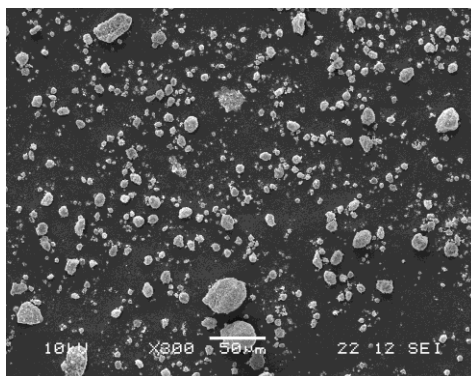
Transzmissziós elektron mikroszkóp segítségével már egyetlen mikrokristály is tanulmányozható, kristályhibák és más fázisok jelenléte is meghatározható. Elve hasonló az optikai mikroszkópéhoz, de itt fotonok helyett elektronokkal bombázzák a mintát, mivel így jóval kisebb terület is megfigyelhető az elektronok látható fénynél való kisebb hullámhossza miatt. Ez a vizsgálati módszer fontos olyan anyagok esetében, ahol nagy jelentőségű a megfelelő tisztaság, szemcse alak, forma és morfológia elérése. [19]

II.2.5. Pásztázó elektron mikroszkópia (SEM, Scanning Electron Microscope)

A SEM az egyik leghatékonyabb, legnagyobb nagyítási tartományt (10X-néhány 100.000X) átfogó (folyamatosan megjelenítő) eszköze a szabad szemmel láthatatlan tárgyak ill. tárgyrészek megjelenítésének. A pásztázó elektronmikroszkópban tömbi mintákat, azaz ezek felületét vizsgálják, a mintát nem kell előzetesen síkfelületűvé tenni, így az eredeti domborzata (morfológiája) vizsgálható.

Ezekben a mintákat nem átvilágítják, hanem egy jól fókuszált elektronnyalábbal a minta felületét soronként letapogatják (végigpásztázzák) és a mintáról visszaérkező elektronokkal egy katódsugárcső fényintenzitását vezérlik. A mintán végigseprő elsődleges elektronok a mintáról részben viasszoródnak, részben pedig a mintából másodlagos (szekunder) elektronokat váltanak ki.

A szekunder elektronok a minta domborzati viszonyairól adnak éles, nagyfelbontású képet, a viasszorított elektronok pedig a minta összetételével arányos képekként jeleníthetők meg (nagyobb tömegű atomok jobban viasszaverik az



elektronokat és ezért világosabbnak látszanak, míg a kisebb részek pedig árnyaltabbnak).

7. *Ábra: Nem kalcinált HAp SEM felvétele*

Olyan plasztikus képek nyerhetők vele, melyeket sem a fénymikroszkóppal, sem transzmissziós elektron mikroszkóppal (TEM) nem lehet előállítani. [20, 21]

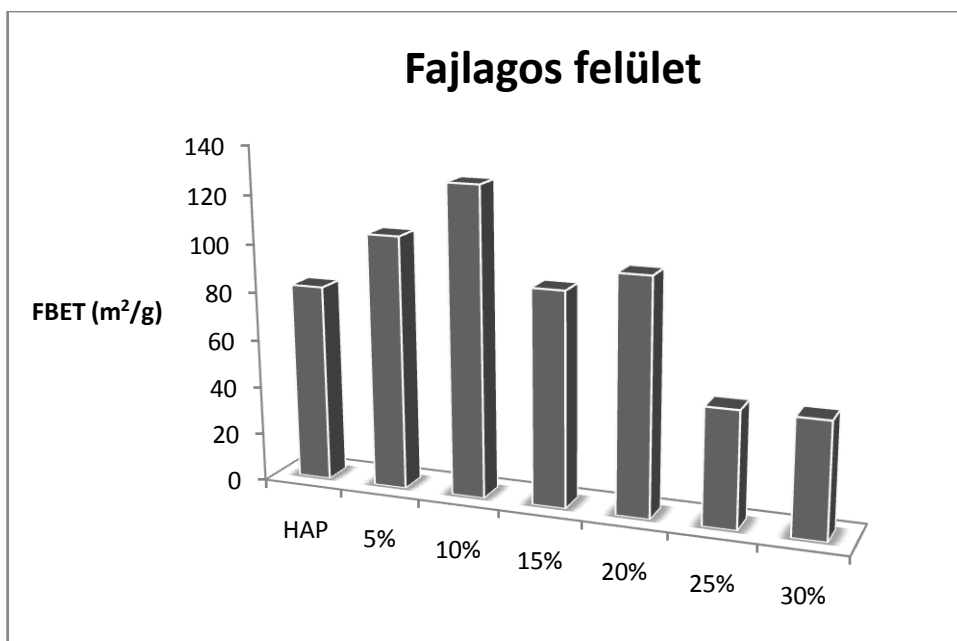
II.2.6. Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgendiffraktometria olyan szerkezetvizsgáló módszer, amely a minta kristályos állapotáról, a benne található kristályos fázisok fajtájáról és mennyiségéről szolgáltat információt. Működése azon a megfigyelésen alapul, hogy a kristályos anyagok rácssíkjainak távolsága a röntgensugárzás hullámhosszával összemérhető, ezért a kristályok a röntgensugarak számára diffrakciós rácsként működnek. XRD-mérés során a mintát monokromatikus röntgenforrással megvilágítják, az egyes anyagokra egyedileg jellemző erősítő és gyengítő interferenciák révén kialakuló diffrakciós mintázatot széles szögtartományban rögzítik, majd a kapott diffraktogramot alkotó reflexiók alapján a minta kristályos összetevőit és azok arányát azonosítják. [26]

II.3. A kapott eredmények kiértékelése

II.3.1. Fajlagos felület

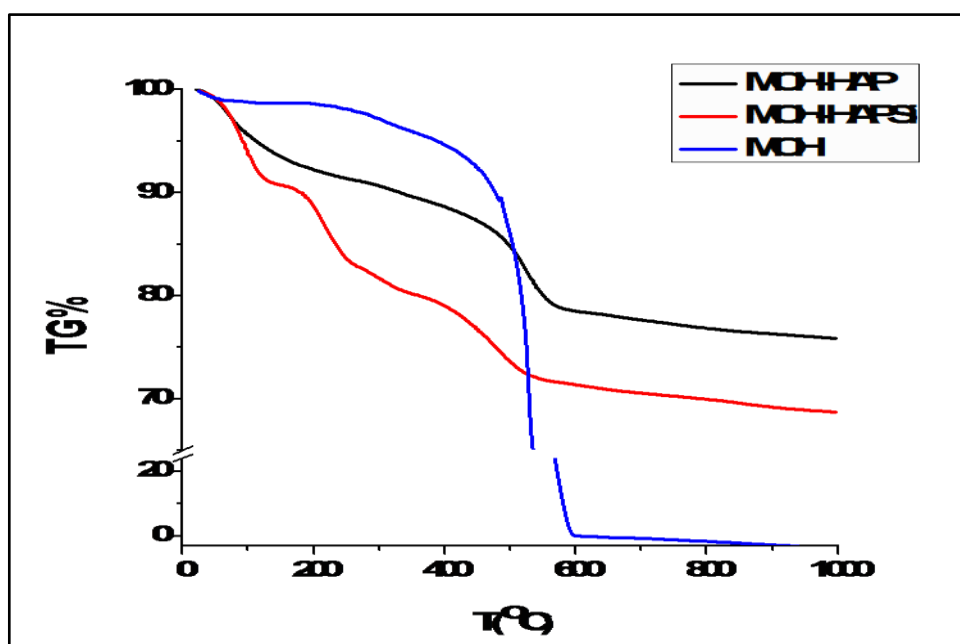
Kutatásunk során a különböző százalékban szén nanocsövet tartalmazó kompozitok esetében vizsgáltuk a CNT-nek a hidroxipatit fajlagos felületére gyakorolt hatását.



8. Ábra: Fajlagos felület értékek a vizsgált kompozitok esetében

A 8. Ábrán látható, hogy a HAP-hoz viszonyítva nőtt a kompozit fajlagos felülete egy bizonyos hozzáadott CNT mennyiségig (10%-ig), majd csökkent az ennél nagyobb mennyiségű (15, 20%-nyi) CNT hozzáadásával.

II.3.2. Termogravimetria

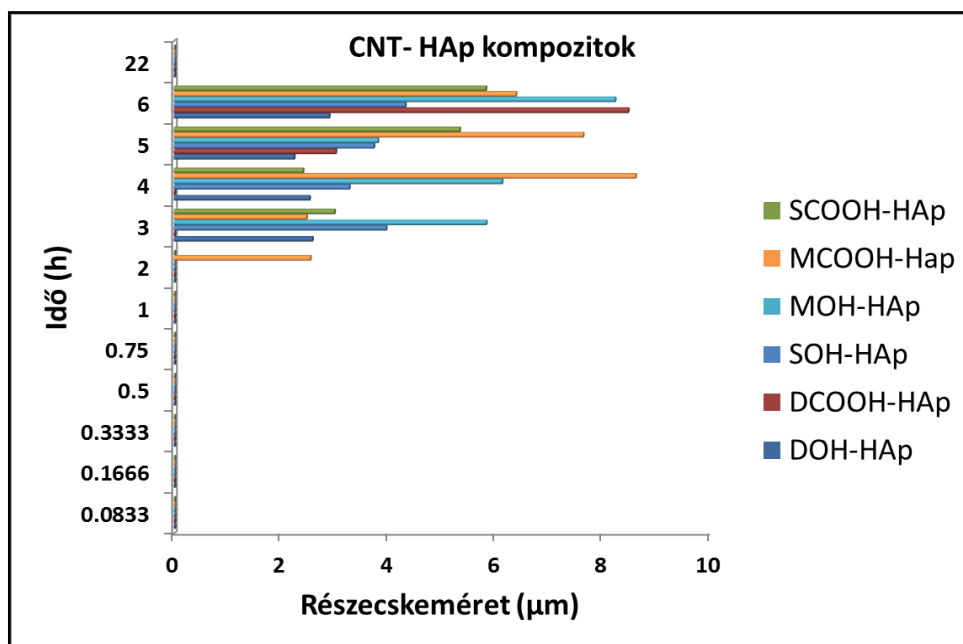


9. Ábra: TG mérési eredménye

A hőmérséklet emelésével első lépésben a kristályvíz ég ki majd 300-450°C között kiég a CNT a kompozit szerkezetéből. A TG mérések alapján a HAp-CNT kompozit nagyobb hőstabilitással rendelkezik mint a CNT-HAPSi, mert a SiO₂ lecsökkenti a hőstabilitást. A lefutási görbék típusa alapján az MOH-HAp és MOH-HAPSi bomlása többlépcsős stabil intermedierek képződése nélkül, míg az MOH esetében a bomlás egy lépéses, ami a nanocső stabilitási határait utal. Mindegyik kompozit esetében elvégeztük a méréseket és ez a tendencia figyelhető meg.

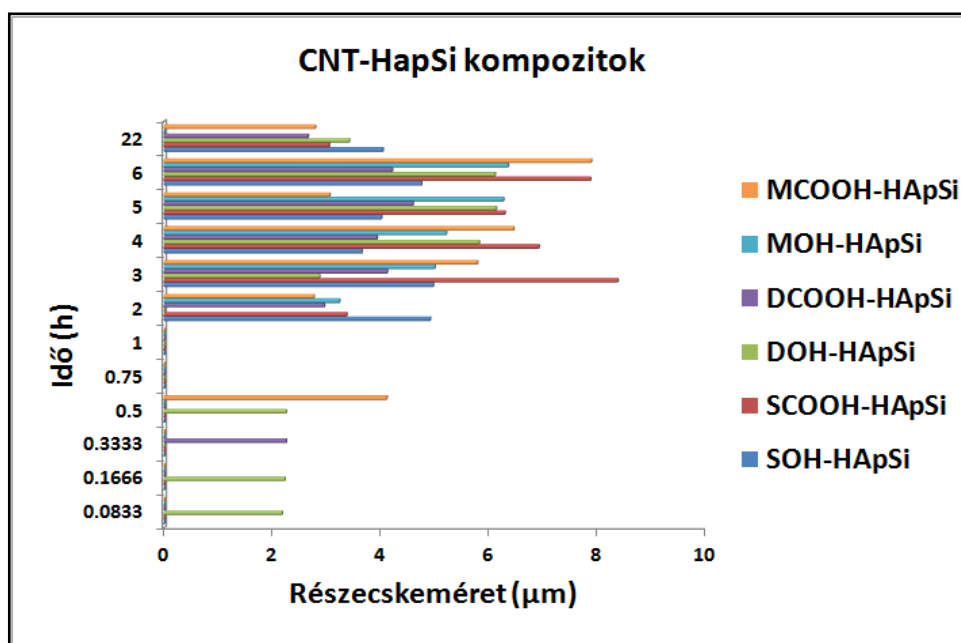
II.3.3. Részecskeméret eloszlás

A csapadékos reakció során különböző időközönként mintát véve lézerdiffrakciós szemcseanalizátorral határoztuk meg a részecskeméret változását. A termék és a köztitermékek keletkezése a gócképződéssel indul amit a kristálynövekedés és az agglomerálódás követ. Az agglomerátumok egy bizonyos méretet meghaladva szétesnek, majd újra agglomerátumokat képezve összeállnak. A 10. Ábrán is ez a jelenség figyelhető meg. A reakció első felében a gócképződés dominál majd 3 óra elteltével elkezdődik az agglomeráció és a részecskeméret növekednek. 22 óra elteltével a részecskeméret újra 16 nm nagyságúak lesznek.



10. Ábra: CNT-HAp kompozitok részecskeméret eloszlása

A CNT-HAp kompozitok közül az MWCOOH esetében keletkeznek a legnagyobb agglomerátumok, mely eredmény a sokfalú nanocső tulajdonságainak tulajdonítható. A kristályképződési folyamat ebben az esetben feltételezhetően lassan játszódik le.

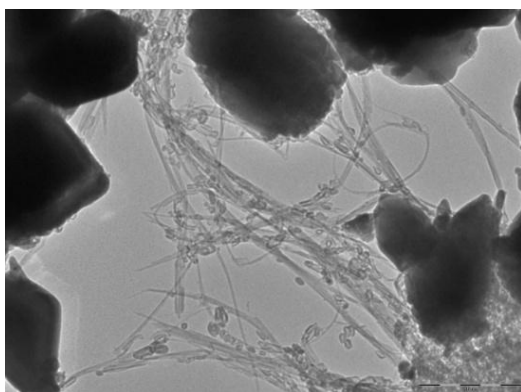


11. Ábra: CNT-HApSi kompozitok részecskeméret eloszlása

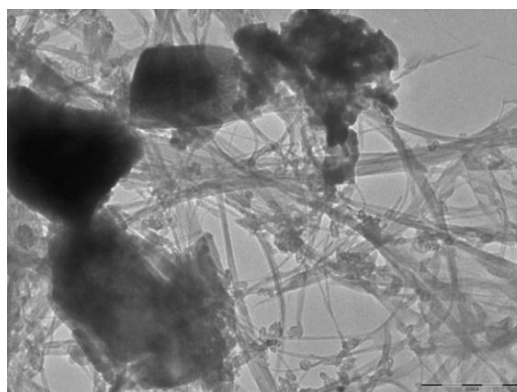
A CNT-HApSi kompozitok esetében legnagyobb agglomeráció az SCOOH esetében figyelhető meg, ugyanakkor a részecskeméretetek nem térnek vissza 22 óra után nano tartományba. A Si jelenléte kedvez az agglomerátumok képződésének. A folyamatosan képződő kristályok nagyobbak lesznek, és nem is térnek vissza nano tartományba, mint a CNT-HAp kompozitoknál.

II.3.4. Transzmissziós elektron mikroszkópia

- Mechanikai módszerrel előállított kompozitok:



Etanol

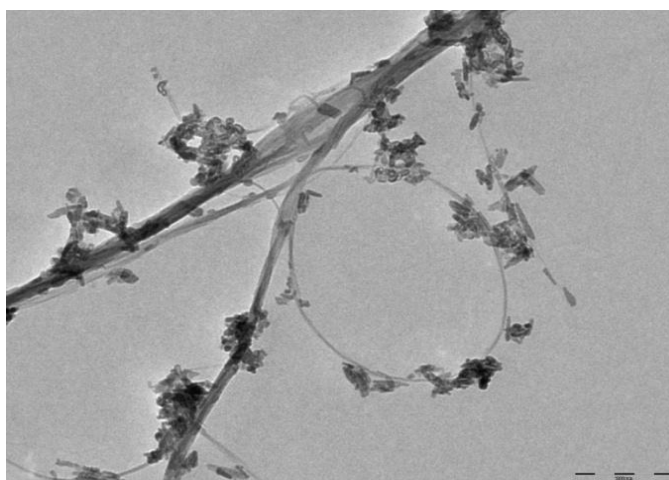


Triton X

12. Ábra: CNT-HAp kompozitok TEM felvételei

A TEM képek a mechanikai módszerrel előállított kompozitok esetében inhomogenitást mutatnak. Megfigyelhető a szén nanocsövek külön állósága és a HAp egyedülálló agglomerátumai. Az eredmények a nem megfelelő előállítási módszernek tulajdoníthatóak.

- Együttletcsapásos módszerrel előállított kompozitok:

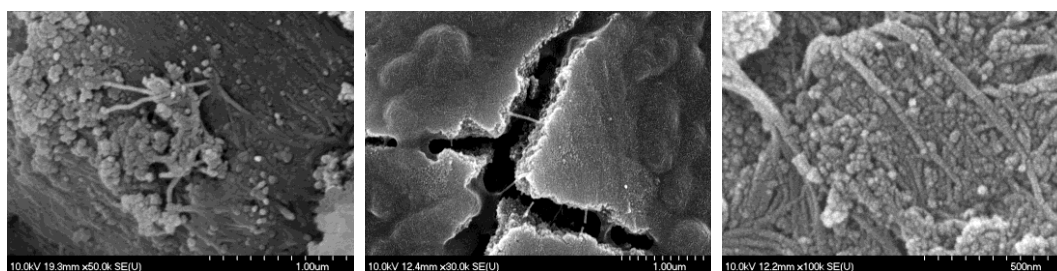


13. Ábra: CNT-HAp kompozit TEM felvétele

Az együttletcsapásos módszer bizonyul a megfelelőbbnek, melyet a TEM felvételek is igazolnak, mivel ebben az esetben jó homogenitás figyelhető meg. A hidroxipatit a nanocsövek felületére való egyenletes kikristályosodása figyelhető meg.

II.3.5. Pásztázó elektron mikroszkópia

A morfológiai jellemzőik meghatározására SEM-et használtunk. A képeken megfigyelhető, hogy a CNT egyenletesen van szétoszlalva a HAp mátrixban. Az SOH-HAp esetében megfigyelhető, hogy a CNT hídként köti össze a kompozit mikrorepedéseit [29].



MCOOH-HAP

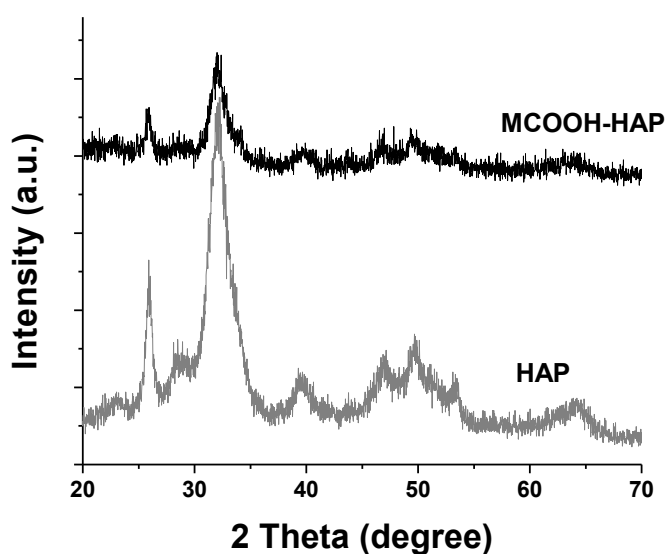
SOH-HAP

DCOOH-HAP

14. Ábra: SEM képek a MCOOH, a SOH és a DCOOH tartalmazó kompozitok esetében

II.3.6. Röntgen diffrakció (XRD)

Mindkét esetben megfigyelhetők a HAp karakterisztikus csúcsai (JCPD 34-0010). A kompozit esetében 26° és 56° –nál megjelennek a MCOOH karakterisztikus csúcsai [30] valamint ebben az esetben csökkent a kristályosság.



15. Ábra: A HAP és a MCOOH-HAP esetében kapott XRD spektrum

III. Következtetések

- A kompozitok előállítására az irodalomban használt módszerek közül választottuk ki az etanolban, a Triton X-ben való keverést illetve az egyszerre lecsapás módszerét. Ezek közül az *egyszerre lecsapás* volt a legmegfelelőbb a CNT *diszperzióját* tekintve.
- Vizsgáltuk a különböző százaléku CNT tartalmú kompozitok fajlagos felületét és a 10% CNT esetében volt a legnagyobb.
- A TG mérések arra utalnak, hogy a SiO₂ jelenléte csökkenti a kompozit termikus stabilitását.
- A HApSi és a HAp-CNT kompozitok részecskeméreteit összehasonlítva elmondható, hogy a SiO₂ jelenléte a nagyobb részecskeméret kialakulásának kedvez.
- TEM-vel és SEM-el megfigyelhető a CNT homogén eloszlása a kompozitokban, illetve a mikrorepedések esetében a CNT hídként köti össze azokat.
- Az XRD spektrum alapján azt mondhatjuk, hogy az anyag kristályossága csökkent a tiszta hidroxipatithoz viszonyítva, viszont mindkét esetben a HAp karakterisztikus jelei megfigyelhetőek voltak.

Végső következtetésként tehát elmondhatjuk, hogy a vizsgált módszerek közül az egyszerre lecsapás módszere a legmegfelelőbb, illetve az optimális szén-nanocső tartalom a fajlagos felület szempontjából 10%.

IV. Irodalomjegyzék

1. Kónya Zoltán, *Összetett nanoszerkezetek készítése, jellemzése, és néhány felhasználási lehetősége*, MTA doktori értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, 2009
2. S. Bal and S. S. Samal, *Carbon nanotube reinforced polymer composites–A state of the art*, Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 4, August 2007, pp. 379–386, Indian Academy of Sciences
3. Frank Fisher and Cate Brinson, *Carbon Nanotubes Literature Review*, Department of Mechanical Engineering Northwestern University, February 21, 2001
4. Rupesh Khare, Suryasarathi Bose, *Carbon Nanotube Based Composites- A Review*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 4, No.1, pp 31-46, 2005
5. Anastasios John Hart, *Chemical, Mechanical, and Thermal Control of Substrate-Bound Carbon Nanotube Growth*, Extended Abstract of Doctoral Thesis, December 2006
6. Guangjia, Haifangwang, Leiyan, Xiangwang, Rongjuanpei, Taoyan, Yuliangzhao, Andxinbiaoguo, *Cytotoxicity of Carbon Nanomaterials: Single-Wall Nanotube, Multi-Wall Nanotube, and Fullerene*, Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1378-1383
7. A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori, T. Ishikawa, *Ion-exchange of magnesium-calcium hydroxiapatit solid solution particles with Cd²⁺ ion*, Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng Aspects 317 (2008) 123-124
8. W. Zeng, X. Li, Qi Yang, G. Zeng, X. Shen, Y. Zhang, *Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste*, Journal of Hazardous Materials 147, 534-539 (2007)
9. V.P. Orlovskii, V.S. Komlev és S.M. Barinov: *Hydroxyapatite and hydroxyapatit-based ceramics*, Journal Inorganic Materials, Vol 38, Nr 10, pp 973-984, 2004
10. K. Kandora, A. Masumari, T. Ishikawa: *Study on adsorption mechanism of proteins onto synthetic Calcium Hydroxiapatites through ionic concentration measurements*, Springer Science , Vol 76, pp 194-206, 2004

11. Tomoko Kanaya, Kanji Tsuru, Satoshi Hayakawa, Akiyoshi Osaka, Eji Fujji, Koji Kowaka, Georgiana Gasqueresc, Christian Bonhomme és Florence Babonneau: *Structure and in vitro Solubility of Silicon-substituted Hydroxyapatite*, Engineering Materials, Vols. 361-363, pp 63-66, 2008
12. Sergey Dorozhkin, Oguzhan Gunduz és Faik N. Oktar Moscow, Russia *The differences between the direct and sol-gel synthese of silicon-contained calcium phosphates*, Engineering Materials, Vols. 361-363, pp 107-110, 2007
13. Lijing Hao, Hui Yang, Naru Zhao, Chang Du, Yingjun Wang: *Controlled growth of hydroxyapatite fibers precipitated by propionamide through hydrothermal synthesis*, Powder Technology 253 (2014) 172–177, DOI: 10.1016/j.powtec.2013.11.020
14. Daniel Acros, Juan Rodriguez-Carvajal, Maria Vallet-Regi: *The effect of the silicon incorporation on the hydroxyapatit structure. A neuron diffraction study*, Science Direct
15. J.H. Lee, K.S. Lee, J.S. Chang, W.S. Cho, *Biocompatibility of Si-Substitued Hydroxyapatite*, Key Engineering Materials Vols. 254-256 (2004) pp 135-138
16. A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori, T. Ishikawa, *Ion-exchange of magnesium-calcium hydroxiapatit solid solution particles with Cd²⁺ ion*, Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng Aspects 317 (2008) 123-124
17. N Patel, S.M Best, W. Bonfield, IR. Gibson, K.A. Hing, E. Damien, P.A. Revell: *A comparative study on the in vivo behavior of hydroxiapatite and silicon substituted hydroxiapatite granules*, Journal of Materials Science Materials in Medicine Volume 13, Nr 12, December, 2002
18. E. S. Bogy, M. Czikó, R. Barabás, A. Csavdári: *Influence of synthesis method of nano-hydroxyapatite based materials on cadmium sorption processes*, Journal of the Iranian Chemical Society , DOI: 10.1007/s13738-013-0275-8, 2013, under press
19. Joachim Frank, editor (2006). Frank, J. ed.: *Electron tomography: methods for three-dimensional visualization of structures in the cell*. Springer.
20. <http://www.veab.mta.hu/> : Pásztázó mikroszkóp
21. [http://www.nanoscience.hu/education/anyagtudomany:](http://www.nanoscience.hu/education/anyagtudomany) A pásztázó elektronmikroszkóp és elektronsugaras analízis
22. Martin Rhodes, John Wiley and Sons, *Introduction to Particle Size Technology*, Chichester, 2008

23. P.S. Anton, J.Schneider, R. Silberglitt, Rand, Santa Monica, *The Global Technology Revolution Bio/Nano/Materials Trends and Their Synergies with Information technology by 2015*, 2001
24. I. Mobasherpour, M.S. Heshajin, A. Kazemzadeh, M. Zakeri, *Journal of Alloys and Compounds*, 430 (2007) 330-333.
25. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay, R.H. Doremus, *Journal of Materials Science*, 11 (1976) 2027-2035.
26. Darányi Mária, *Nanostrukturált vékonyrétegek előállítása és vizsgálata*, Ph.D értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szeged, 2011
27. Ashley A. White, Ian A. Kinloch, Alan H. Windle and Serena M. Best, *Optimization of the sintering atmosphere for high-density hydroxyapatite-carbon nanotube composites*, *J. R. Soc. Interface* 2010 7, doi: 10.1098/rsif.2010.0117.focus first published online 23 June 2010
28. Paulik Ferenc, Paulik Jenő, Erdey László, *Z. Anal. Chem.*, 160 (1958) 241 *Szimult TG/DTA: A Derivatográf*,
29. S.Sekhar Samal, S. Bal, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering* 7, (2008) 355-370
30. H.Y. Zhao, X.X. Xu, J.X. Zhang, W. Zheng, Y.F. Zheng, *Bioelectrochemistry* 78 (2010) 124–129
31. Deanna Lekas: *Analysis of Nanotechnology from an Industrial Ecology Perspective Part II: Substance Flow Analysis Study of Carbon Nanotubes*, *DRAFT - Substance Flow Analysis Study of Carbon Nanotubes*
32. D. Lahiri, S. Ghosh, A. Agarwal, *Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite for orthopedic application: A review*, *Materials Science and Engineering: C* 32, 1727-1758, 2012
33. N.P. Mahalik, *Micromanufacturing and nanotechnology*, Springer, 2006
34. Bogyá, E.S., Barabás, R., Bizo, L. & Dejeu, V.R. *Preparation and Characterization of Silicate Hydroxyapatites Used for Copper Sorption*. Proceedings of the 11th ECERS Conference, Krakow, 2009
35. Daniels T.: *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, Amstredam, 1973