

초음파분무열분해법에 의한 인산칼슘계 세라믹 나노입자의 제조와 특성평가

Characterization and Preparation of Calcium Phosphate Ceramics Nanoparticle by Ultrasonic Spray Pyrolysis method.

한양대학교 기능성 나노재료 연구실 왕화정*, 유승화, 좌용호

뛰어난 생체 친화성을 갖는 인산칼슘계 세라믹스는 생체재료로서 의료분야에 많은 응용이 이루어지고 있다. 이러한 인산칼슘계 세라믹스로 가장 널리 사용되고 있는 생체재료에는 수산화 아파타이트(HAp:Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂),와 tricalcium phosphate (TCP: Ca₃(PO₄)₂), DCPD(CaHPO₄·2H₂O)등이 있으며 특히, HAp는 생체 뼈와 치아등과 같은 경조직의 무기성분과 매우 유사하여 생체내 이식 되었을때 조직과 결합하는 골 대체 재료로서의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 반면에 흡수성 세라믹스로 불리는 β-TCP 인체내에 이식되었을때 뼈와 결합하고 흡수되어 natural bone에 의해 대체되어 뼈와의 직접적인 결합을 하는 것으로 보고되어 생각되어진다. 그 밖에도 HAp의 이온교환능이 우수하여 항균이온을 담지한 항균재료, 중금속의 흡착재, 촉매 재등에 사용되어진다.

이러한 인산칼슘계 세라믹스는 다양한 방법에 의해 제조 할 수 있는데 일반적인 합성방법인 건식법과 습식법은 강한 응집체의 형성과 화학양론적인 단상의 인산칼슘화합물의 제조에 어려움이 있으며 그밖에 열처리를 필요로 하는 등의 단점을 가지고 있어 실질적인 응용에 한계를 보인다. 반면에 액상으로부터 분말을 제조하는 공정으로써 초음파 분무 열분해법은 다양한 Ca/P 비를 갖는 인산칼슘화합물과 단분산된 구형의 입자를 제조할 수 있어 비교적 낮은 소결 온도를 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 본 process를 통하여 얻어진 입자는 고순도와 고결정성을 갖으며 서브마이크론 이하의 좁은 사이즈 분포를 갖고 hydroxyl group를 갖는 재료의 제조에 용이하다.

본 연구에서는 다양한 이점을 가지고 있는 초음파분무열분해 장치를 이용해 단상의 인산칼슘계 세라믹스 분말을 얻기 위해 조사되어졌으며 또한 단 분산된 나노입자를 얻기 위하여 연구되어졌다. Fig. 1 초음파분무열분해장치의 모식도로 액적의 형성을 위해 1.67 MHz의 진동수를 갖는 진동자로 이루어진 초음파 분무영역이 있으며 형성된 액적을 반응챔버로의 운송을 위해 3 l/min의 Ar gas가 공급되어지고 액적으로부터 용매의 증발과 열분해과정이 이루어지는 두개의 반응챔버로 이루어진 heating zone이 있다. 이와같은 과정을 거쳐 합성된 분말은 진공 펌프가 연결된 포집부에서 포집되어진다. 분무용액은 Ca원으로 Ca₉(NO₃)₂·4H₂O를 P원으로 H₃PO₄를 사용하여 초순수 용매에 용해시켜 제조하였으며 초음파분무 열분해법은 분무용액의 조성비를 변화시킴에 따라서 화학양론적인 화합물을 쉽게 얻을 수 있으므로 다양한 인산칼슘계 화합물의 합성을 위해 분무용액의 Ca/P 몰비를 1.0에서 2.0까지 변화를 주어 제조된 분말의 결정상을 조사하였다. 결국 그림 2의 XRD 와 같이 단상의 HAp 와 β-TCP입자가 각기 1.67, 1.5의 Ca/P 몰비에서 합성됨을 알 수 있었다. 그림3은 분무용액의 농도의 변화에 따른 SEM 이미지로 그림과 같이 분무용액의 몰농도를 낮춤으로서 나노사이즈의 입자를 얻을 수 있음을 확인하였다. 또한 본 연구에서는 일정한 Ca/P 몰비의 분무용액이라 할지라도 반응챔버의 온도가 제조된 입자의 결정상에 많은 영향을 받음을 XRD 그리고 FT-IR을 통해 조사되었으며 TG-DTA, DSC, IR등을 통하여 초음파분무열분해법에 의해 제조된 인산칼슘계 분말의 열적 안정성과 상변화에 대하여 고찰하였다.

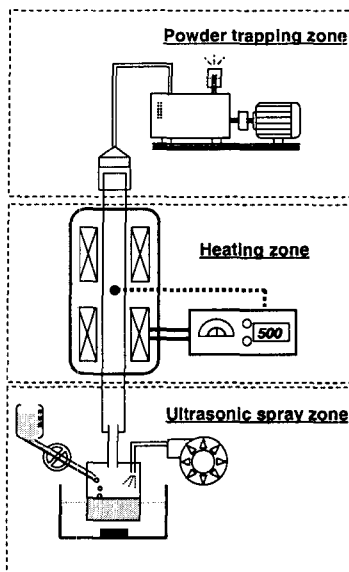


Fig. 1. Schematic diagram of the ultrasonic spray pyrolysis system.

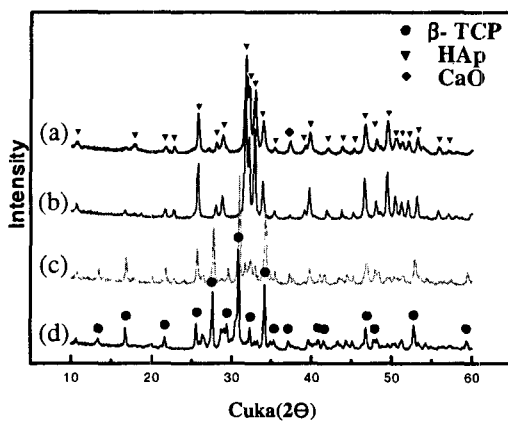


Fig. 2. XRD patterns of powders with Ca/P mole ratios of (a) 2.0 (b) 1.67 (c) 1.5 and (d) 1.25.

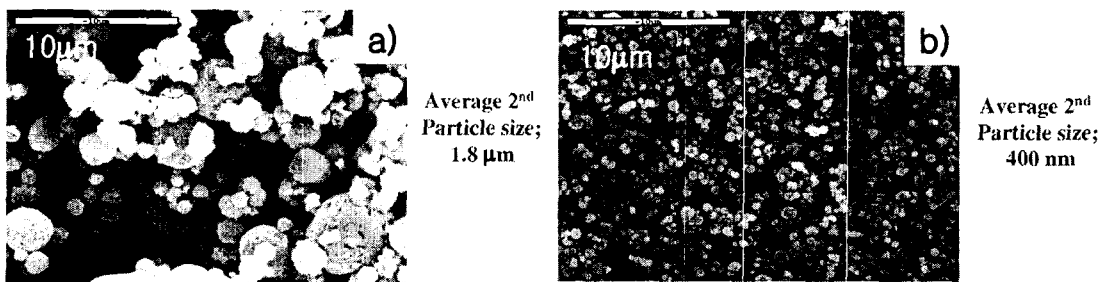


Fig. 3. SEM images of powder obtained at 900°C with (a) 0.1M and (b) 0.001M spray solution.