

습식법으로 제조한 수산화아파타이트 침전입자와 분말의 특성에 미치는 pH 변화의 영향

신용규 · 정형진 · 김병호*

한국과학기술원 무기재료연구실

*고려대학교 재료공학과

(1988년 12월 14일 접수)

Effect of pH Variation on the Properties of the Hydroxyapatite Precipitates and Powder Prepared by the Wet Method

Yong-Gyu Shin, Hyoung-Jin Jung and Byong-Ho Kim*

Inorganic Material Lab, KAIST

*Department of Matls. Sci., Korea University

(Received December 14, 1988)

요 약

출발용액의 pH 변화가 습식법으로 제조한 수산화아파타이트의 침전입자 및 그 분말의 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

제조된 수산화아파타이트 침전입자는 응집되어 있으며 그 평균응집입자의 크기는 $6\mu\text{m}$ 에서 $2\mu\text{m}$ 로 pH가 증가할수록 감소하였다. 수산화아파타이트 입자는 pH 11과 11.5에서 증형비가 급격히 증가하는 rod형이었으며 그 비표면적값은 pH가 높아짐에 따라 증가하여 그 비표면적값은 pH가 높아짐에 따라 증가하여 pH 10.5에서 $91.1\text{m}^2/\text{g}$ 으로 최대값을 나타내다가 감소하였다. 건조분말은 pH가 낮은 9.5, 10에서 보다 높은 10.5, 11, 11.5에서 더 많은 CO_2 를 미량 함유하는 저결정성 수산화아파타이트였다. 이런 저결정성은 출발용액의 pH에 관계없이 600°C 까지 유지되었으나 800°C 부터는 제 2상이 생성되거나 단순히 고결정성 수산화아파타이트만 존재하였다. pH 9.5 및 10의 경우는 1200°C 에서 α -위트로카이트상으로 전이되는 β -위트로카이트가 생성되었고 pH 10.5, 11 및 11.5에서 제조한 수산화아파타이트 분말은 1200°C 까지 수산화아파타이트상을 유지하였다.

ABSTRACT

The effect of pH variation in starting solution on the characteristics of hydroxyapatite precipitates and powder prepared by the wet method was investigated.

Hydroxyapatite precipitates was agglomerated, the average agglomerated particle size was decreased in the range from 2 to $6\mu\text{m}$ with increasing pH values in starting solution. The aspect ratio of rod-shaped hydroxyapatite particle was rapidly increased at pH 11 and 11.5. The maximum specific surface area, $91.1\text{m}^2/\text{g}$

g, was at pH 10.5.

Dried powder prepared at high pH values contained more minute CO₂ than that prepared at low pH values. The poor crystallinity was maintained up to 600°C regardless of the pH values in starting solutions. However, the second phase or high crystalline hydroxyapatite phase appeared above 800°C. In pH 9.5 and pH 10, β-whitlockite transformed to α-whitlockite at 1200°C, while in pH 10.5–11.5, hydroxyapatite phase was maintained up to 1200°C.

1. 서론

수산화아파타이트는 인공치아 및 치근, 인공뼈등의 생체요업재료^{1,2)} 및 각종 생체고분자의 분리정제용 칼럼의 충전제^{3,4)} 또는 알콜의 탈수촉매⁵⁾로서 사용되고 있다.

수산화아파타이트는 건식, 습식 및 수열법등으로 합성되고 있으나 인공치근 및 인공뼈등의 경조직 생체대체재료로는 고강도 소결체가 필요하기 때문에 미세한 입자를 얻을 수 있는 습식법이 많이 사용되고 있다.

1960년대 초반에 E.Hayek 등⁶⁾은 습식법으로 수산화아파타이트 분말을 제조하였으며 이 방법을 개선하여 1976년에 M.Jarcho 등⁷⁾은 새로운 공정으로 경조직 생체대체재료로 사용가능성을 높인 고강도 수산화아파타이트 소결체를 제조하였다. 그뒤 H.Aoki 등⁸⁾은 출발물질을 Ca(OH)₂와 H₃PO₄로 하여 수산화아파타이트 분말과 그 소결체를 제조하였다.

수산화아파타이트 분말을 습식법으로 제조할 때 반응온도, 출발용액의 조성⁹⁾ 및 pH 등이 분말의 특성에 큰 영향을 주어 최종 소결체의 미세구조, 즉 제품의 성질에 영향을 미치게 된다. 특히 pH 변화는 입자의 균일성에 관해서는 매우 중요하다고 생각된다. 일반적으로는 침전의 석출과정시 단시간에 pH의 커다란 변화가 일어나지만¹⁰⁾ 완충작용이 있는 용액을 사용하여 pH의 변화가 작아지면 입자의 균일성이 증가한다는 보고¹⁰⁾가 있다.

본 연구에서는 습식법으로 수산화아파타이트를 제조할 때 출발용액의 pH 변화에 따른 그 침전입자 및 분말의 특성에 대해 연구·검토하였다.

2. 실험 방법

2-1. 침전입자 및 분말의 제조

출발원료로서는 시약급인 질산칼슘(관동화학)과 인산수소 2 암모늄(관동화학)을, pH 조절용으로는 28% 암모니아수(관동화학)를 사용하였다.

질산칼슘 472 g을 1800 ml 증류수에 용해시켜 칼슘수용액을 만들고, 156 g 인산수소 2 암모늄을 3000 ml 증류수에 용해시켜 인산수용액을 제조하였다(Ca/P 몰비=1.69). 이들 수용액의 pH는 암모니아수로 9.5에서 11.5까지 변경시켰다. 그 외의 조건 및 방법은 이미 보고된¹¹⁾ 바와 동일하였다.

2-2. 침전입자 및 분말특성의 평가

2-2-1. 전자현미경 관찰

투과전자현미경(Jeol 사, Jem-200 CX)으로는 침전물 및 건조분말의 수용액을 수분간 고성능 초음파처리 후 그 형태를 관찰하였으며, 주사전자현미경(Akashi 사, ISI DS-130)으로는 건조레이크의 파단면을 금코팅을 한 후 관찰하였다.

2-2-2. 침전입자의 분포 및 크기

침전입자의 분포는 원심식광투과원리를 이용한 Micro Particle Sizer(Shesin 사, SKA-5000)로 측정하였으며, 평균입자의 크기는 중심경으로 하였다.

2-2-3. 분말의 상분석 및 비표면적

건조분말의 상분석 및 열처리 온도에 따른 상변화는 X-선 회절분석기(Rigaku 사, B/MAX-3 A)를 이용하여 CuKα로 30 kV, 15 mA, 주사속도 4°/min로 분석하였다.

분말의 1 차 입자크기는 비표면적으로 평가하였으며 그 측정은 질소흡착법을 이용하여 Micromeritics사에서 제작한 disisorb 2600 흡착장치를 사용하였다. 비표면적은 다점법에 의한 BET 면적으로 하였다.

분말의 구조 및 합성시 침투된 CO₂를 조사하기 위해 KBr 정제법에 의한 적외선 흡수스펙트라(FT-IR, Analect 사, fx-6160)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 침전입자의 분포 및 크기

Fig.1은 수산화아파타이트 침전입자의 응집분포곡선을

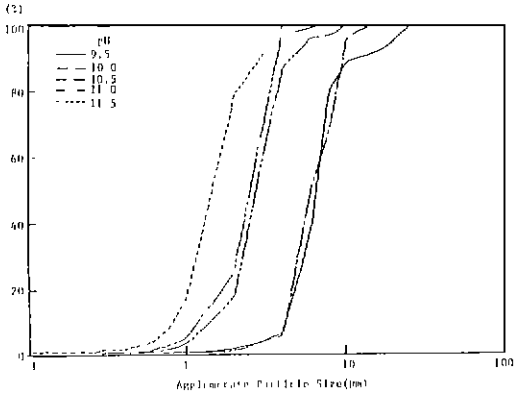


Fig. 1. Agglomerated particle size distribution curves of the hydroxyapatite precipitates.

나타낸 것이다. 대부분이 1 μm에서 10 μm의 범위에 걸친 분포영역을 나타내고 있으며 출발용액의 pH가 증가할수록 분포영역이 1 μm에 접근하고 있었다. 그리고 이 분포곡선으로부터 평균응집입자의 크기(중심경)에 대한 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그 크기도 출발용액의 pH가 증가할수록 6 μm에서 2 μm로 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이것은 수산화아파타이트 입자의 표면전하의 영향으로 응집력이 변화하기 때문이라 생각된다.

Fig. 3은 수산화아파타이트 침전입자를 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 침전입자들은 균데균데 하나의 입자로 관찰되는 부분도 있으나 pH 11과 11.5의 경우를 제외하고는 대부분 입자들이 응집되어 있음을 알 수 있다. 이런 응집현상과 1차 입자의 크기(0.1 μm 이하)로 비교해 볼때 작게는 수십배에서 크게는 수백배의 값이 차이는 것으로 보아 분포곡선이나 그로부터 구한 평균입자의 크기는 응집입자들의 분포와 크기로 측정되었음을 알 수 있었다.

3-2. 분말의 형태 및 크기

침전물을 여과, 건조, 분쇄하여 얻은 분말의 투과전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 그리고 건조 케이크의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 3, 4 및 5로부터 보인 수산화아파타이트 입자는 rod 형임을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 5의 (a)에서 보면 수산화아파타이트 입자들이 구형으로 거대기공을 형성하지 않으면서 규칙적으로 쌓여 있었다. Fig. 5의 (b)에서도 입자는 구형을 나타내나 거대기공이 형성되면서 pH 9.5보다 덜 규칙적임을 알 수 있고, (c)의 경우는 균데균

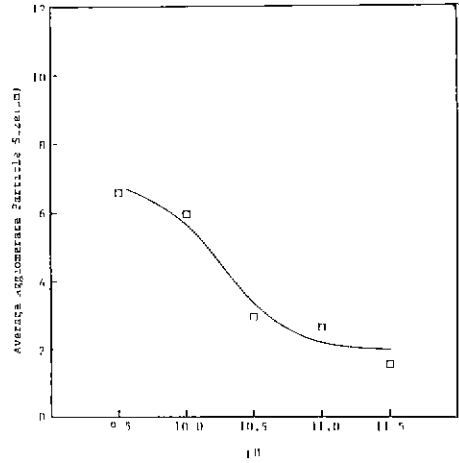


Fig. 2. The variation of average agglomerated particle size as a function of pH value.

데 구형 입자들이 응집되어 응집입자들 사이에 거대기공을 형성하고 있었다. (d)와 (e)에서는 입자들이 rod 형으로 응집되면서 거대기공을 형성하고 있음을 관찰할 수 있었다. Fig. 3 및 4의 투과전자현미경 사진들에서는 rod 형으로, Fig. 5의 주사전자현미경 사진들에서는 구형 또는 rod 형으로 관찰되는 것은 rod 형 입자의 종횡비 차이로 생기는 것이라 판단되며 투과전자현미경에 의한 종횡비의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 종횡비는 출발용액의 pH가 9.5에서 10.5까지는 거의 변화가 없다가 11, 11.5에서 급격히 증가하고 있었다. 이들 결과로부터 출발용액의 pH에 따라 수산화아파타이트 입자는 지름방향 보다는 길이방향으로 더 빨리 성장하고 있다고 판단된다. 수산화아파타이트 분말의 형태 및 크기(종횡비)를 Table 1에 요

Table 1. Powder Shape and Size by TEM & SEM.

pH	Shape		Size
	TEM	SEM	Aspect Ratio*
9.5	Rod	Sphere	2.25±0.93
10	Rod	Sphere	1.87±0.41
10.5	Rod	Sphere	2.03±1.10
11	Rod	Rod	3.68±0.89
11.5	Rod	Rod	4.38±0.83

Length/Diameter ratio measured by TEM.

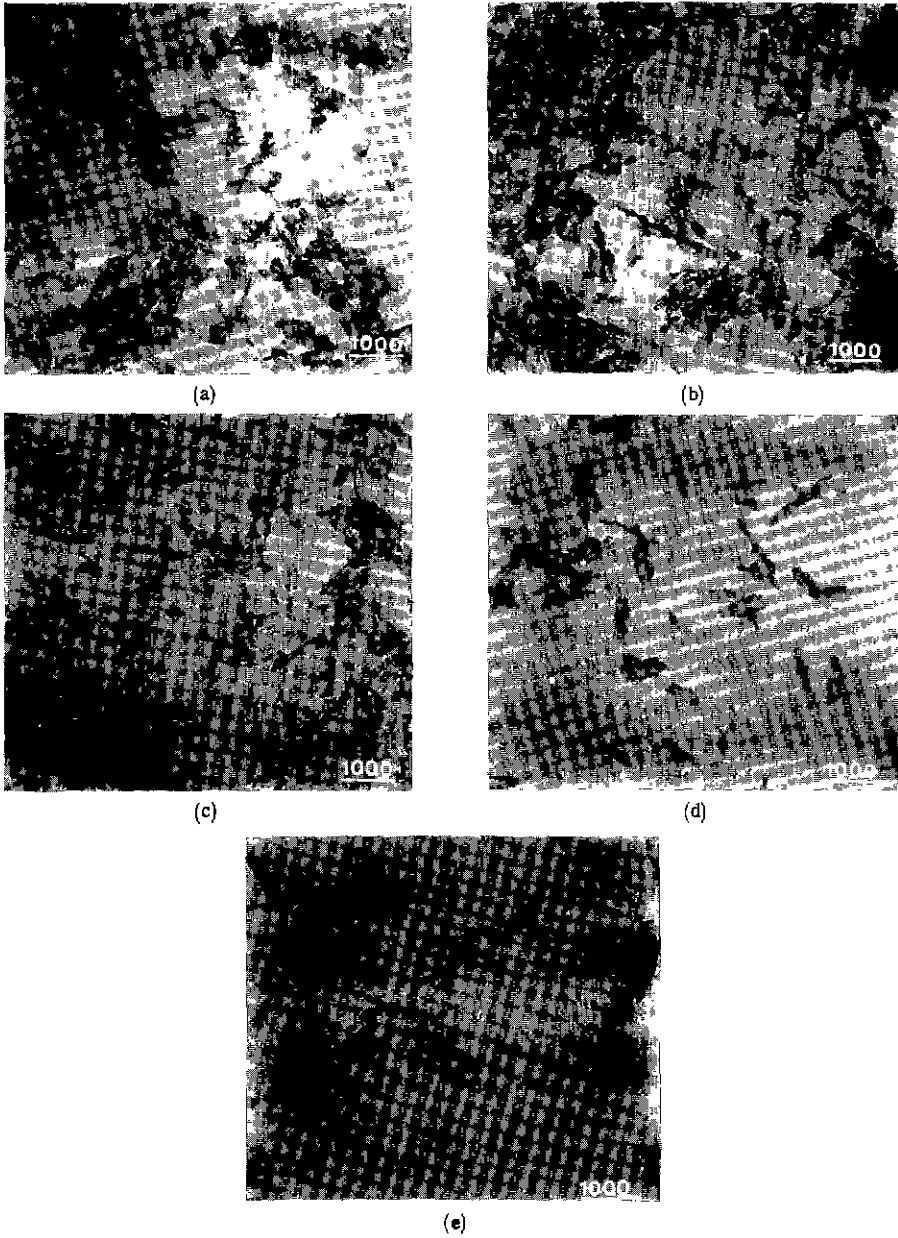


Fig. 3. The morphology of hydroxyapatite precipitates.
 (a) pH 9.5 (b) pH 10 (c) pH 10.5 (d) pH 11 (e) pH 11.5
 (Bar unit . Å)

약하여 정리하였다.

수산화이파타이트 입자의 크기를 질소흡착법에 의한 비표면적(BET 면적)으로 평가할 경우 출발용액의 pH에 따른 그 값들의 변화를 Fig.7에 나타내었다. pH가 증가함에 따라

따라 pH 10.5에서 $91.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 최대값을 나타내다가 pH 11, 11.5에서 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이들 비표면적에 의해 계산된 입경(D_{BET})은 139 Å에서 217 Å의 범위에 있었다.

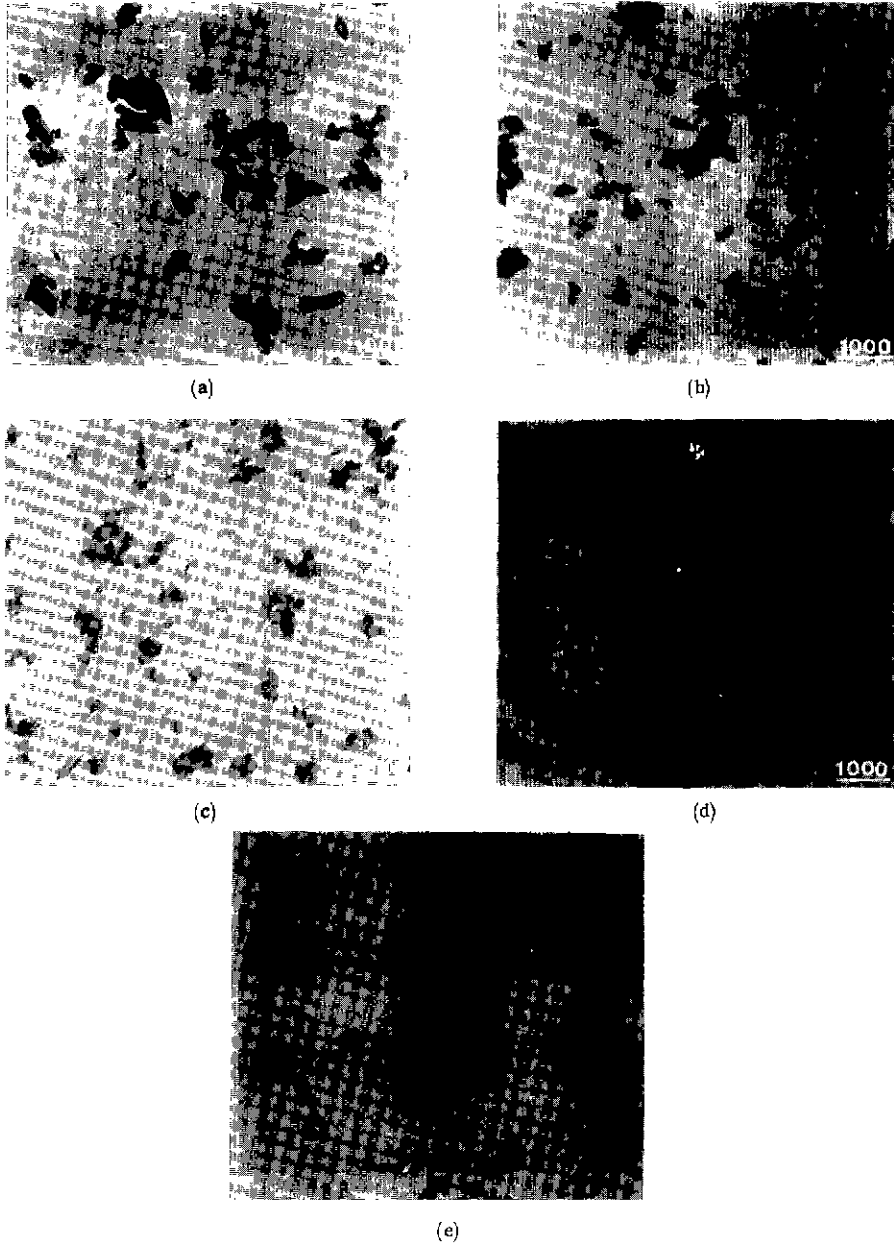


Fig. 4. The morphology of hydroxyapatite particles.
 (a) pH 9.5 (b) pH 10 (c) pH 10.5 (d) PH 11 (e) pH 11.5
 (Bar unit Å)

이러한 수산화아파타이트 입자경의 변화는 적하시킨 인산이온(HPO_4^{2-} , PO_4^{3-})과 Ca^{2+} 이온이 반응하여 생성된 인산칼슘 결정핵 위르 Ca^{2+} 이온 및 인산이온의 확산, 침착 또는 새로 생성된 인산칼슘 입자의 기존 결정핵으로의

흡수등 각 과정이 불명한 상태에서 그 이유를 명확히 설명하기란 곤란하지만 실험실 조건 및 출발용액의 pH 나 조성의 변화가 최종적으로 얻어지는 수산화아파타이트 입자의 조성에 영향을 미치기 때문이라 추정되며 이 부분은

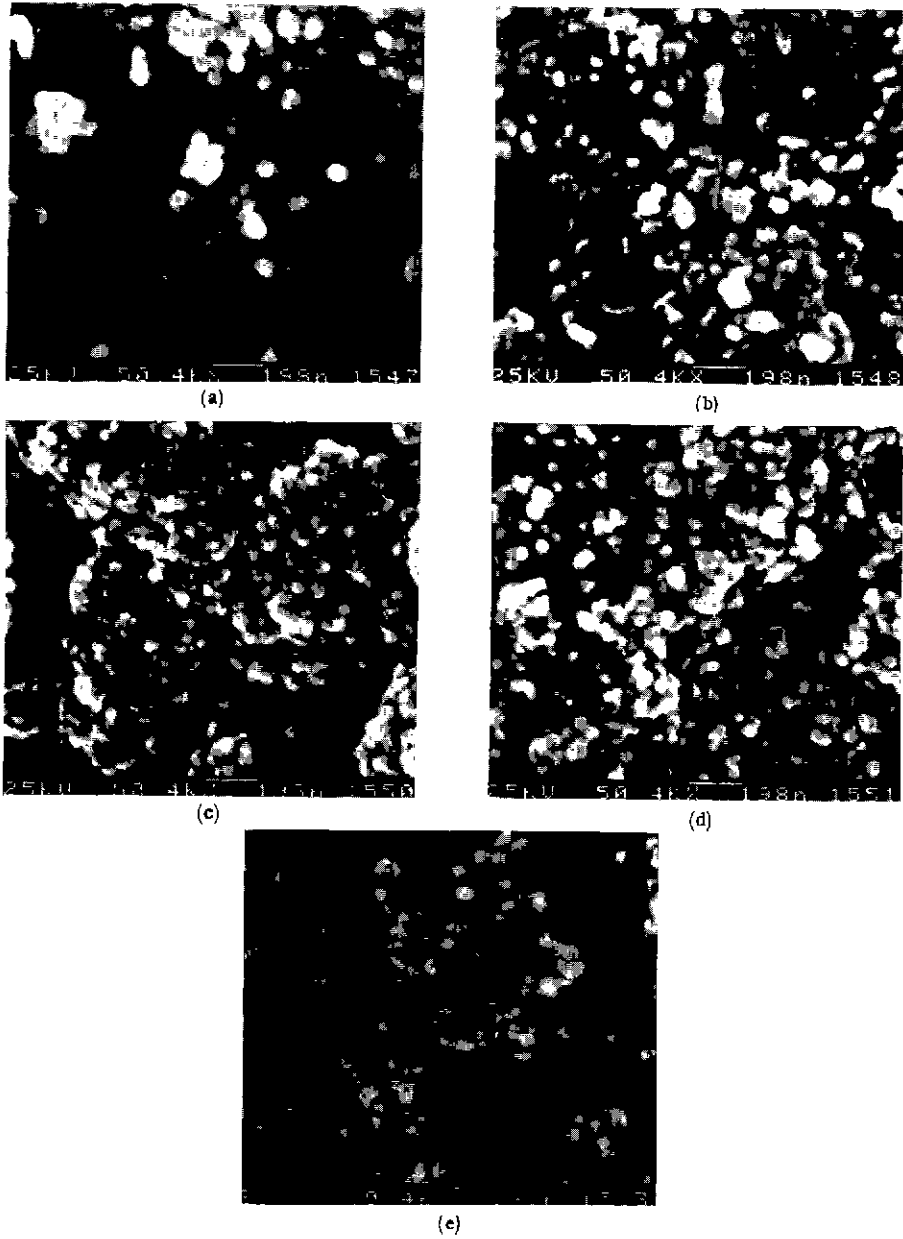


Fig. 5. The fractography of hydroxyapatite cakes.
(a) pH 9.5 (b) pH 10 (c) pH 10.5 (d) PH 11 (e) pH 11.5

더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

3-3. 분말의 상 및 구조분석

건조분말의 X-선 회절분석 결과를 Fig.8에 나타내었다. 출발용액의 pH와 관계없이 수산화아파타이트 상을 나타내는 주피이크 부근($2\theta=30\sim35^\circ$)에서 걸쳐 넓게 나

타고 있었다. 이것은 이미 보고된¹⁰⁾ 바와같이 수산화아파타이트 입자가 미세하고 결정도가 낮아 생기는 broadening 현상이라 판단된다

이 분말들의 FT-IR 스펙트라를 Fig.9에 나타내었다. OH^- 이온의 흡수띠는 $633, 3570\text{ cm}^{-1}$, PO_4^{3-} 이온의 흡수띠

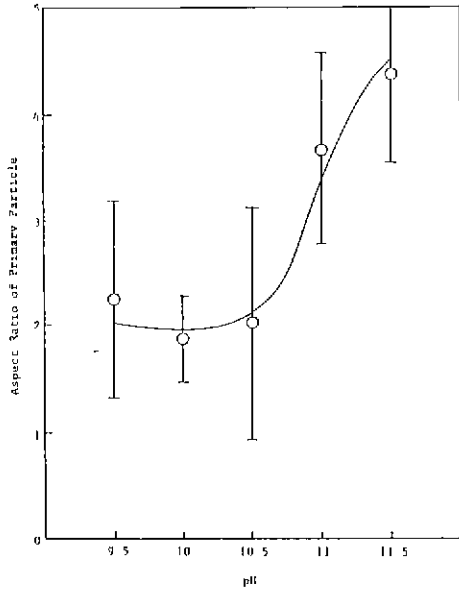


Fig.6. The variation of aspect ratio by TEM as a function of pH value.

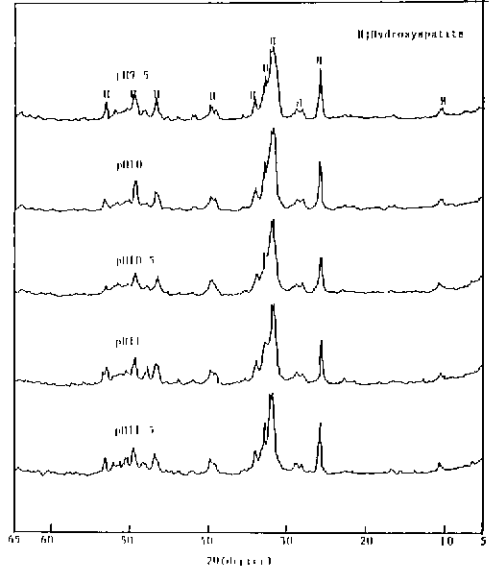


Fig.8 X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders.

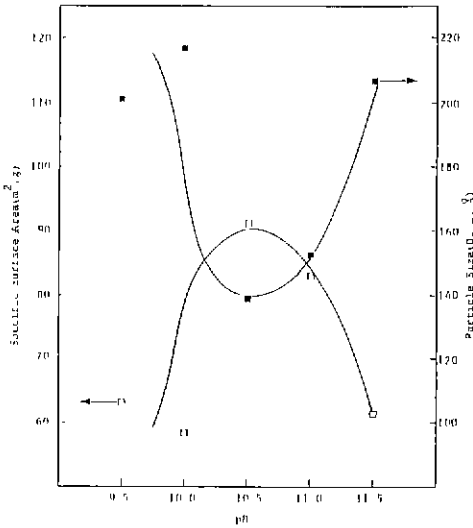


Fig.7. The variation of the specific surface area and D_{BET} as a function of pH value.

는 473, 567, 603, 963, 1034, 1096 cm^{-1} 위치에서 대부분 나타나고 있고 그 외에 874, 1458, 1633, 3449 cm^{-1} 부근에서 흡수띠가 나타나고 있다. 874, 1458 cm^{-1} 은 합성시 침투된 CO_2 에 의한 것이고, 1663, 3449 cm^{-1} 은 흡착수내

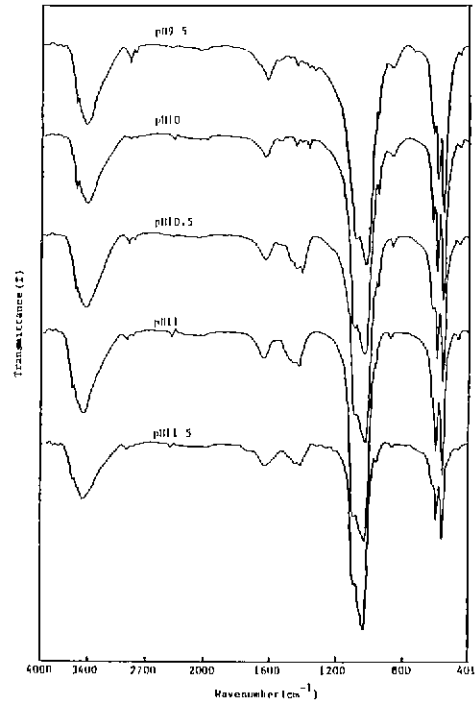


Fig.9. FT-IR spectra of hydroxyapatite powders.

지 격자수에 의한 것이라 판단된다. 이 CO₂ 침투에 의해서 수산화아파타이트의 OH⁻이온과 치환되어 630과 3570 cm⁻¹에서 나타나는 OH⁻흡수띠의 세기가 약해지고 또 PO₄³⁻이온과도 치환되어 PO₄³⁻이온의 흡수띠도 약해진다 고 보고되고 있다.^{12,13)}

pH 9.5, 10의 경우, 1458 cm⁻¹ 부근의 약한 흡수띠와 뚜렷한 633, 3570 cm⁻¹ OH⁻이온의 흡수띠로 CO₂의 침투량이 매우 적어 OH⁻이온과의 치환량이 거의 없거나 적은 것을 알 수 있다. 그러나 pH가 10.5, 11, 11.5로 증가하면 CO₂ 침투에 의한 흡수띠(1458 cm⁻¹부근)의 세기가 증가되어 633 cm⁻¹, 3570 cm⁻¹의 OH⁻이온 흡수띠가 약해지거나 흔적만 남게 된다. 이것은 CO₂침투량이 많아 OH⁻이온과 상당량이 치환되었다고 판단된다.

출발용액의 pH를 변화시켜 가면서 제조한 수산화아파타이트 분말을 200°C에서 1200°C까지 200°C간격으로 열처리하여 X-선 회절분석한 결과 크게 두가지 현상으로 분류 가능하였다. 하나는 여러가지 상으로 분해 또는 전이되고 다른 하나는 오로지 단일상만이 존재하였다. 전자의 경우는 출발용액의 pH가 9.5와 10.5이며 그 결과를

Fig.10 과 11에 나타내었으며 후자는 그보다 pH가 높은 10.5, 11, 11.5였으며 대표적으로 pH 11의 경우를 Fig.12에 나타내었다. Fig.10, 11 및 12에서 알 수 있듯이 600°C까지는 출발용액의 pH와 관계없이 저결정성 수산화아파타이트 상으로 존재하였다. 그러나 800°C부터는 수산화아파타이트 상 이외의 β-위트로카이트 상이 pH 9.5와 10에서 관찰되었고 이 β-위트로카이트 상은 1200°C에서 α-위트로카이트 상으로 관찰되었다. Fig.12에서 출발용액의 pH가 10.5 이상인 경우는 800°C부터 겹쳐져서 넓게 나타나던 수산화아파타이트 주피크가 뚜렷하게 나타나기 시작하여 1000°C, 1200°C에서 그 강도가 강해지는 것은 수산화아파타이트의 결정도가 높아지면서 입자의 크기가 증대되었기 때문이라고 생각된다. pH 9.5와 10에서 β-위트로카이트 상이 α-위트로카이트 상으로 전이하는 온도가 1000°C와 1200°C사이임을 알 수 있으며 이미 알려져 있는 β-위트로카이트 상의 전이온도¹⁴⁾와 잘 일치하고 있다. 출발용액의 pH 변화에 따른 상변화 내지 상전이의 차이는 좀더 연구되어야겠지만 이미 보고된 바와 같이 출발용액의 조성(Ca/P 몰비)에 따라 수산화아

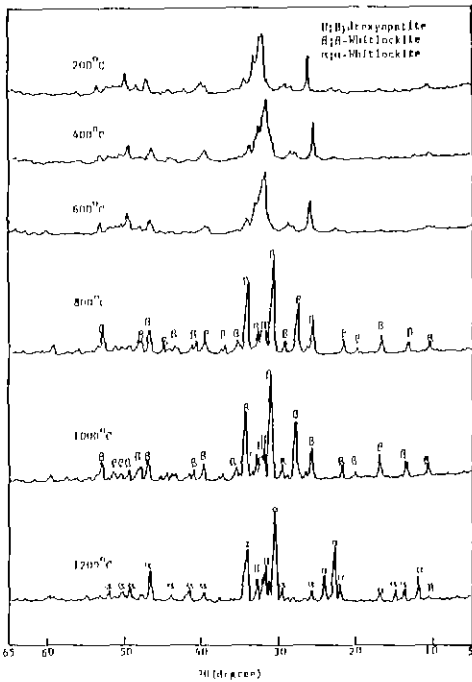


Fig.10. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders with heat treatments(pH 9.5).

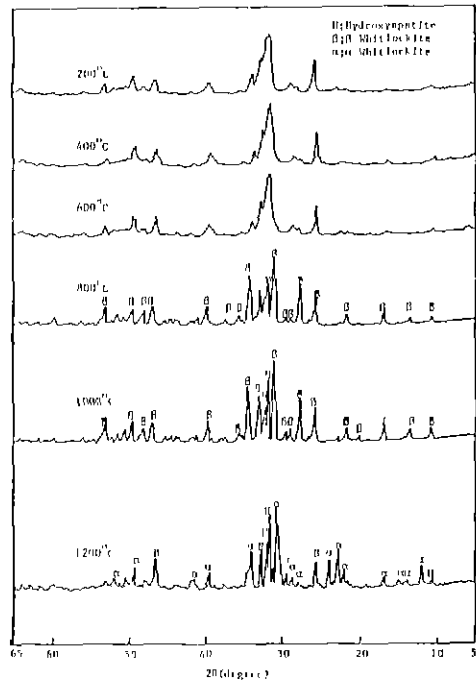


Fig.11. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders with heat treatments(pH 10).

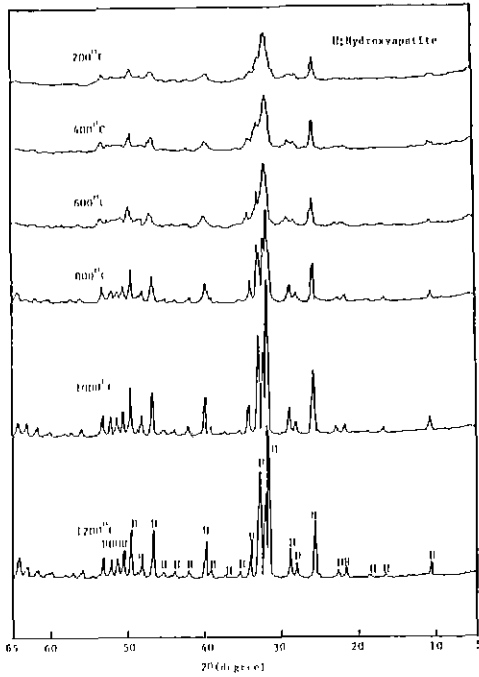


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of hydroxyapatite powders with heat treatments (pH 11).

파타이트의 전이온도가 낮아짐⁸⁾과 숙성시간에 따라 제조된 수산화아파타이트의 조성전 조성과 조성후 상분석 결과¹⁾를 고려해 볼때 출발용액의 pH에 따라 제조된 수산화아파타이트의 최종조성(Ca/P 몰비)이 달라지기 때문에 800°C 이상의 열처리온도에서 상변화가 일어난다고 생각

Table 2. Phase Analysis of Hydroxyapatite Powders with Various Heattreatments.

pH	-600°C	800-1000°C	1200°C
9.5	AHA	HA+β-W	HA+α-W
10	AHA	HA+β-W	HA+α-W
10.5	AHA	HA	HA
11	AHA	HA	HA
11.5	AHA	HA	HA

AHA, Amorphous Hydroxyapatite
 HA, Hydroxyapatite
 β-W; β-Whitlockite
 α-W, α-Whitlockite

된다. 이런 열처리 온도에 따른 상분석 결과를 Table 2에 요약·정리하였다.

4. 결 론

출발용액의 pH를 변화시켜 습식법으로 제조한 수산화아파타이트의 침전입자 및 분말특성에 미치는 pH의 영향에 관한 결과는 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 수산화아파타이트 침전입자는 응집되어 있으며 그 분포는 모두 1~10 μm의 범위였고 출발용액의 pH가 증가할수록 평균응집입자의 크기(중심경)는 6 μm에서 2 μm로 감소하는 경향을 나타내었다.
2. 수산화아파타이트 입자의 중형비는 pH가 증가함에 따라 pH 11 및 11.5에서 급격히 증가하는 rod형이며 그 비표면적은 pH가 증가함에 따라 pH 10.5에서 91.1 m²/g으로 최대값을 나타내다가 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 출발용액의 pH가 낮은 쪽(9.5, 10)보다는 높은 쪽(10.5, 11, 11.5)이 다소 많은 CO₂가 미량 침투된 저결정성 수산화아파타이트였다.
4. 출발용액의 pH에 관계없이 600°C까지는 저결정성을 유지하였으나 pH 9.5 및 10에서 제조한 수산화아파타이트 분말은 800°C부터 β-위트록카이트 상도 생성되어 1200°C에서 모두 α-위트록카이트 상으로 전이하였고 pH 10.5, 11 및 11.5에서는 800°C부터 고결정성화되어 1200°C까지 고결정성 수산화아파타이트 상을 유지하였다.

REFERENCES

1. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J. Bobick, J.F. Kay and R.H. Doremus, "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form", *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027-35 (1976).
2. 青木秀希, 摺美公則, 赤尾 勝, 三浦直樹, 泰まゆみ, *齒科材料·器械*, **1**, 172-79 (1982).
3. G. Bernardi, M.G. Giro and C. Gaillard, *Biochim. Biophys. Acta.*, **278**, 409-20 (1972).
4. T. Kawasaki, W. Kobayashi, K. Ikeda, S. Takahashi and H. Monma, *Eur. J. Biochem.*, **157**, 291-95 (1986).

5. S.J.Joris and C.H.Amberg, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3167-71 (1971).
6. E.Hayek and E.Newesely, *Inorganic Syntheses VII*, pp.63-65, McGraw-Hill (1963).
7. H.Aoki and H.Togai, *Mechanical Properties of Biomaterials*, pp.477-488, G.W.Hastings and D.F.Williams, John Wiley & Sons (1980).
8. Y.G.Shin, H.J.Jung and B.H.Kim, "Effect of Ca/P mole Ratio on the Precipitate and Powder of Hydroxyapatite Synthesized by the Wet Method", *J. Kor. Ceram. Soci.*, **25**(6), 631 (1988).
9. 金澤孝文, "無機リン化學", 講談社 サイエンティフィック pp.81 (1985).
10. M.Asada, K.Oukami, S.Nakamura and K.Takahashi, "Centrifugal Settling Method for Shaping of Calcium Hydroxyapatite", *窯業協會誌*, **95**(8) 781 (1987).
11. A.Posner, "Crystal Chemistry of Bone Mineral", *Physiological Reviews*, **49**(4), 760 (1969).
12. G.Bonel and G.Montel, "Sur une Nouvelle Apatite Carbonatée Synthétique", *CR held Séac Acad. Sci. Paris*, **258**, 923 (1964).
13. Y.Do, T.Aoba and M.Moriwaki, "ESR of ¹³CO₃-Containing Apatite ; Comparison with Human Tooth Enamel", *Proceedings of the 19th ESR Symposium (Japan)* pp.25 (1980).
14. D.E.C.Corbridge, "Phosphorus ; An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology"(Second Edition) Elsevier Scientific Pub. CO. (1980).