

습식 및 수열합성법에 의한 Hydroxyapatite의 합성에 관한 연구

전성용 · 김홍기 · 이경희 · 이병하

명지대학교 무기재료공학과

(1992년 11월 2일 접수)

A Study of Hydroxyapatite Synthesis by Wet-direct and Hydrothermal Synthesis

Seong Yong Chun, Hong Ki Kim, Kyung Hee Lee and Byung Ha Lee

Dept. of Inorg. Mats. Eng., Myongji Univ.

(Received November 2, 1992)

요 약

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 출발원료로 하여 습식 및 수열합성법으로 Hydroxyapatite 분말을 합성한 후 합성조건과 분체특성과의 관계를 조사하였다. 습식합성법으로 90°C 에서 화학양론적이며 결정성이 우수한 HAp를 합성할 수 있었다. 수열합성법으로 HAp를 합성한 경우 합성온도의 증가에 따라 Aspect ratio는 증가하였으며 200°C 에서 10 hr 동안 합성시 주로 100 nm 이하의 침상형 초미립 HAp를 얻을 수 있었다. 수열합성한 HAp를 열처리시 800°C 이상에서 미량의 Tricalcium phosphate가 생성되었으나 1200°C 까지 고결정성의 HAp가 주결정상으로 존재하였다.

ABSTRACT

The Hydroxyapatite powders were prepared by Wet-direct and Hydrothermal synthesis using $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Stoichiometric and good crystalline HAp powders were obtained 90°C by wet-direct process. The aspect ratio of HAp powders prepared by hydrothermal synthesis was increased with increasing synthetic temperature. The HAp particles obtained at 200°C for 10 hr were needle shaped ultra fine crystals, about 100 nm in size. Small amount of TCP was obtained above 800°C after heat-treatment of hydrothermally synthesized HAp but good crystalline HAp phase was maintained up to 1200°C as the primary phase.

1. 서 론

척추동물의 뼈와 치아는 약 70 wt%의 무기질 이파타이트와 약 30%의 콜라젠을 주성분으로 하는 유기질로 구성되어 있다¹⁾. 이중 뼈와 치아의 주성분인 Hydroxyapatite($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; HAp)는 생체와의 친화성이 양호하기 때문에 apatite계 소결체를 생체재료로서 사용하기 위한 연구는 1970년경부터 여러 연구자들에 의해 시작되었다²⁻⁴⁾.

현재에는 치근과 골 치환재료 등의 생체재료로서의 이용⁵⁾을 위하여 임상응용 단계에까지 이르고 있는 HAp는 최근들어 형광재료, 감습소자 및 효소담체 등에도 널리 사용되고 있다⁶⁾.

그 합성법에 대해서는 다수의 보고가 있으며, 일반적으로 건식법^{7,8)}, 습식법^{9,10)}, 수열법^{11,12)} 등이 알려져 있다.

이중 건식법은 조성의 제어는 용이하지만 분체특성 면에서 결점이 있으며, 습식법은 출발조성과 생성물의 조성이 약간 다르며 부정비로 생성하지만 미세하고 균일한 분체가 얻어지며, 수열법은 결정성이 뛰어난 분체가 얻어지지만 미세한 입자를 얻는 것은 곤란하다고 알려져 있다.

그러나 최근 Somiya¹³⁾, Mitshashi¹⁴⁾ 등은 수열법으로 ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 의 미결정 입자합성과 그 특성에 관한 연구를 발표했으며, 이런 보고에 의해 단일 성분이 아닌 다성분계에서도, 수열법에 의해 생성된 입자도 균일한 형상, 크기, 조성을 가진 결정성이 좋은 미립자입이 확

인되었다. 그러므로 비화학양론적이 되기 쉬운 HAp의 합성에 가장 적합한 방법의 하나라고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 HAp를 습식법과 수열법으로 합성하여 얻어진 HAp의 합성법의 차이에 따른 결정성, 입형, 입경 등을 비교 연구하였으며, 습식법으로 합성할 경우 나타나는 비정량적 HAp의 생성을 개선하기 위해 시도하여 보았다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

Ca원료로서는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Yakuri Pure Chemical Co., 98.5%)를 P원료로서는 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Junsei Chemical Co., 98.5%)를 사용하였다.

2.2. HAp 분말제조

Ca와 P가 화학양론비가 되도록 0.167 mole의 질산칼슘 수용액과 0.1 mole의 인산암모늄 수용액을 만든 후, 실온에서 질산칼슘 수용액에 인산암모늄 수용액을 적하시켜 침전물을 얻었다. 이때 양 수용액은 혼합전후에 NH_4OH 로 pH를 10~10.2로 조정했다. 얻어진 침전물을 100 c Teflon 용기에 넣어 밀봉한 후 상온, 60°C, 90°C에서 각각 10, 20, 30 hr 동안 습식합성 처리하였고, 침전물을 Teflon 용기에 넣어 Autoclave를 사용하여 100, 150, 200°C에서 각각 10 hr 동안 수열합성 처리하였다. 이때 합성한 두 가지의 HAp를 Nessler 시약으로 암모니아수가 검출되지 않을 때까지 수세 여과한 후, 공기 중에서 60°C로 건조하였다.

2.3. 특성평가

합성분말의 상분석 및 결정도를 알아보기 위하여 X-선 회절분석과 FT-IR 분석을 행하였으며, 분말의 열분해과정 및 중량감소를 알아보기 위하여 DT-TG 분석을 하였다. 또한 입자의 크기, 입형 및 응집상태를 알아보기 위해 TEM 및 SEM 관찰을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말특성

Fig. 1는 습식법으로 얻은 HAp를 상온, 60°C, 90°C에서 각각 10 hr, 30 hr 동안 유지시킨 후 합성한 HAp의 XRD에 의한 결정성의 분석결과이다. 실온에서 합성한 HAp는 결정면이 제대로 발달하지 못한 저결정성 HAp로 모든 peak들이 broad하게 나타났다. 그러나 합성온도와

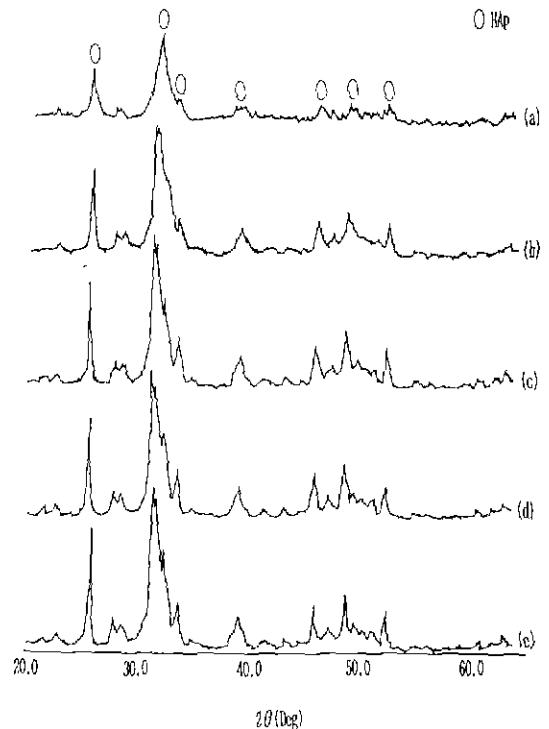


Fig. 1. XRD patterns of HAp powders synthesized by wet process.

(a) room temperature (b) at 60°C for 10 hr (c) at 60°C for 30 hr (d) at 90°C for 10 hr (e) at 90°C 30 hr

합성시간이 증가함에 따라 HAp의 결정성은 좋아짐을 알 수 있었다. 본 실험에서 반가폭으로 결정성을 알아본 결과, 90°C, 30 hr 유지시켜 합성한 HAp의 결정성이 가장 좋았다.

Fig. 2는 autoclave를 사용하여 수열합성법으로 100, 150, 200°C에서 각각 10 hr 동안 합성하여 얻은 HAp의 의한 분석결과이다. 그 결과 미반응물질이나 중간생성물이 없는, 모두 순수하며 결정성이 양호한 HAp로 판명되었다. 수열합성시 합성온도가 높을수록 HAp의 결정성이 좋아짐을 알 수 있었다.

습식법으로 60°C와 90°C에서 각각 10, 20, 30 hr 동안 유지시켜 합성한 HAp의 Crystallography 측정결과로부터 얻은 a/c 의 비율 Fig. 3에 나타났다. 본 연구에서는 습식법으로 합성한 HAp의 경우 합성시간일 증가함에 따라 a/c 값은 1.369에서 1.370 사이의 값을 가짐을 알 수 있었다. 이는 1971년 Blakeslee가 Ca/P 몰비가 정량적인 1.67인 HAp의 a/c 의 비¹⁵⁾는 1.369와 1.370 사이라고

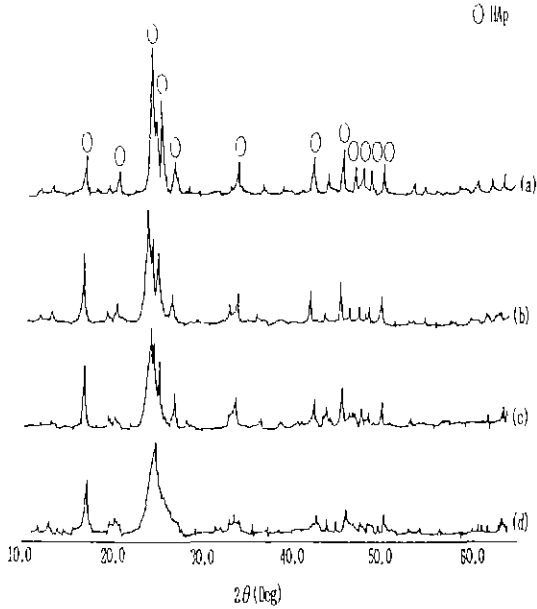


Fig. 2. XRD patterns of HAp powders synthesized by hydrothermal process for 10 hr. (a) 200°C (b) 150°C (c) 100°C (d) room temperature

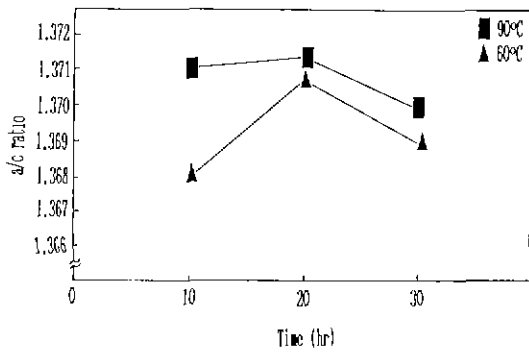


Fig. 3. a/c ratio of HAp synthesized by wet process.

발표한 결과와 잘 일치하였다. 따라서 본 습식법을 합성한 HAp는 Ca/P의 몰비가 1.67인 HAp임을 알 수 있다. 이로써 습식법으로 합성할 경우 나타나는 최초의 조성비와 최종 생성물의 조성비가 다르다는 종전의 연구결과를 개선할 수 있었고, 따라서 본 연구에서는 Ca/P의 비가 1.67인 정량적인 HAp 분말을 습식법으로 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 100, 150, 200°C 에서 각각 10 hr 동안 수열

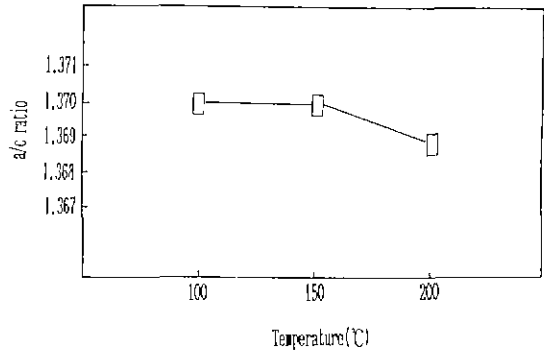


Fig. 4. a/c ratio of HAp synthesized by hydrothermal process.

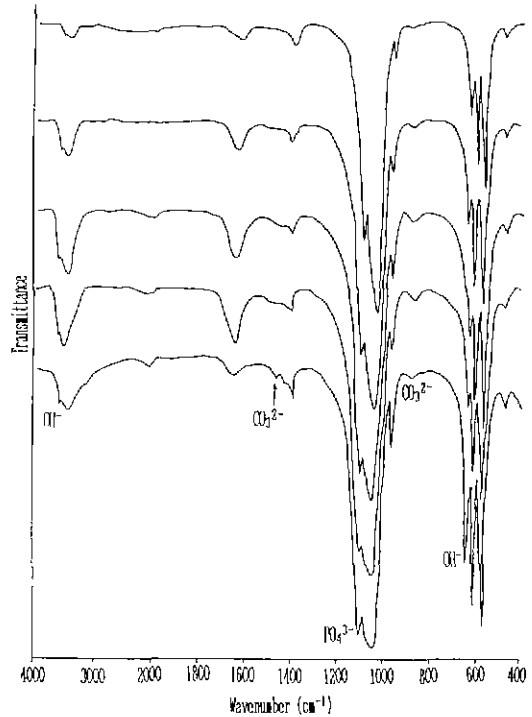


Fig. 5. FT-IR of HAp synthesized by hydrothermal and wet process.

(a) 200°C (b) 100°C (c) 90°C (d) 60°C (e) room temperature

합성 후 얻은 HAp의 a/c 비를 나타낸 것으로서, 역시 정량적인 HAp의 a/c 비와 극히 일치하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 수열합성법으로 합성한 HAp나 습식법으로 합성한 HAp는 초기의 조성비와 잘 일치하는 Ca/P의 몰비와 1.67인 조성의 HAp임을 알 수 있다.

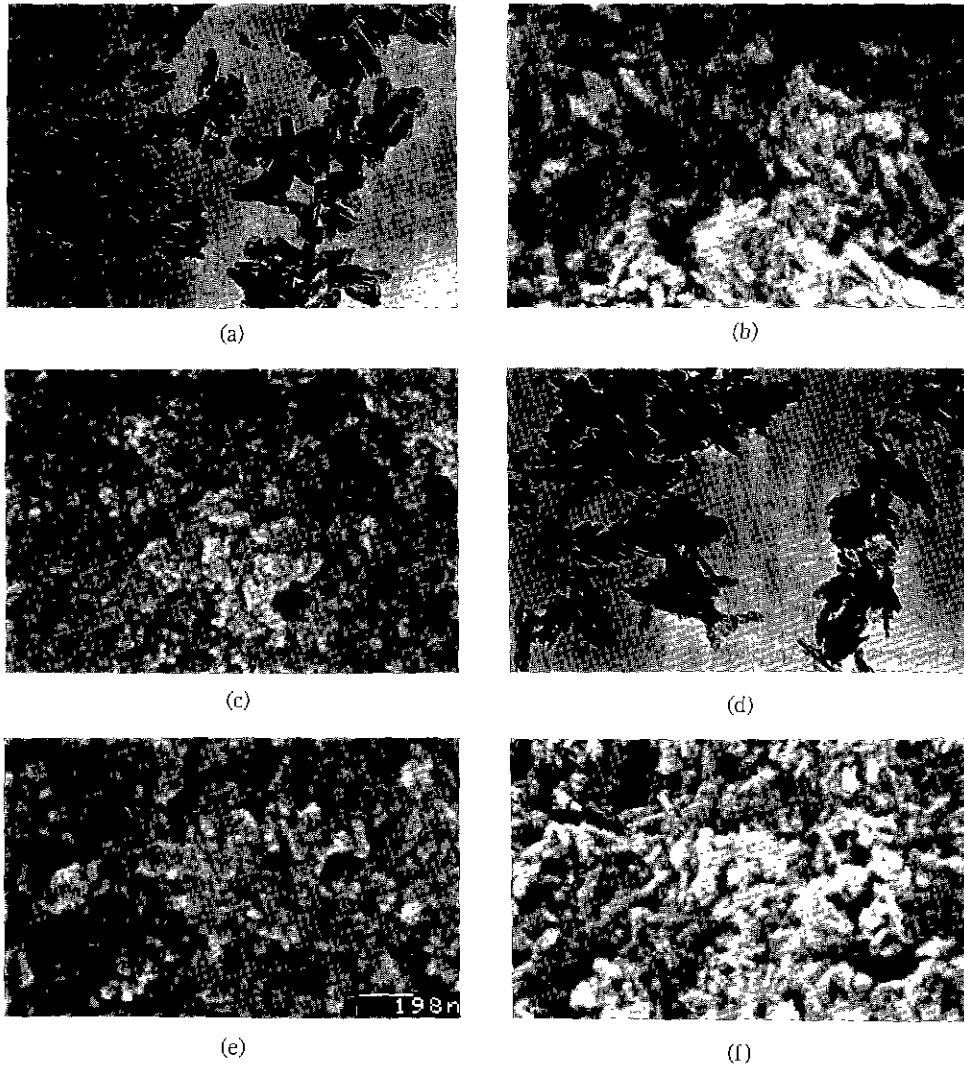


Fig. 6. SEM and TEM photographs of HAp synthesized by wet process.

(a) at 60°C for 10 hr (b) at 60°C for 20 hr (c) at 60°C for 30 hr (d) at 90°C for 10 hr (e) at 90°C for 20 hr (f) at 90°C for 30 hr

Fig. 5는 습식법과 수열합성법으로 합성한 HAp의 FT-IR 분석결과이다. 470, 575~600, 962, 1034~1100 cm^{-1} 에서 PO_4^{3-} 에 의한 흡수밴드가, 631, 3573 cm^{-1} 에서 OH^- 에 의한 흡수밴드가 관찰되었으며, 그외 CO_2 의 흡착과 탄산화에 기인한다고 추정되는 874, 1458 cm^{-1} 의 흡수밴드만이 존재하는 것으로 보아 정량적인 HAp의 FT-IR 분석결과¹⁰⁾와 일치함을 알 수 있었고, 또한 습식법과 수열합성법으로 얻은 HAp의 FT-IR 분석결과를 비교하여 보면, 수열합성법으로 얻은 HAp에서 CO_3^{2-} 와 구조수에 의한 흡수밴드가 줄었음을 알 수 있었다. 따

라서 수열합성법으로 HAp를 합성할 경우 습식법보다 CO_2 에 의한 흡착이나 탄산화를 줄일 수 있음을 알 수 있다.

습식법으로 60, 90°C에서 각각 10, 20, 30 hr 동안 합성한 후 얻은 HAp의 TEM 및 SEM 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 합성온도와 합성시간이 증가함에 따라, 입형이 가늘어지고 있음을 관찰할 수 있었다. 따라서 습식법으로 미분의 HAp를 합성하기 위해서는 합성온도를 90°C로 한 후 합성시간을 증가시켜 주면 된다.

Fig. 7은 100, 150, 200°C에서 각각 10 hr 동안 수열

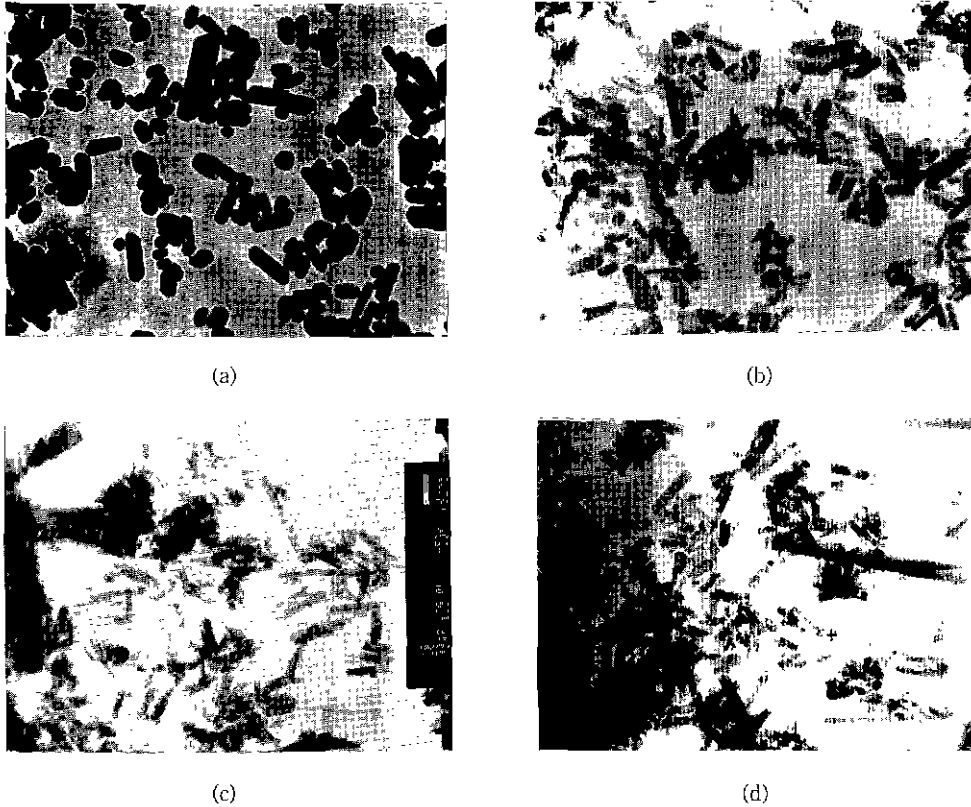


Fig. 7. TEM photographs of HAp synthesized by hydrothermal process for 10 hr. (a) room temperature (b) 100°C (c) 150°C (d) 200°C

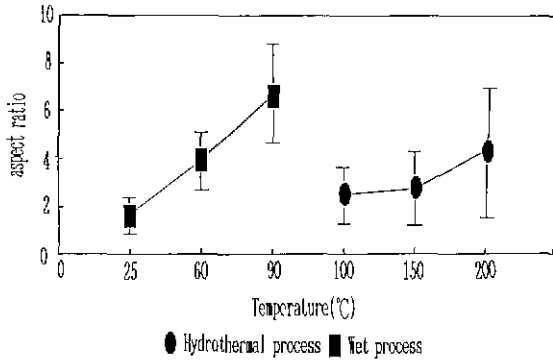


Fig. 8. The variation of aspect ratio of HAp synthesized at various temperatures for 10 hr.

합성 후 얻은 HAp의 TEM 분석 결과이다. 실온에서는 약간의 구형의 입자들과 bar형의 입자들로 구성되어 있는 HAp를 수열합성할 경우, 합성온도가 증가함에 따라

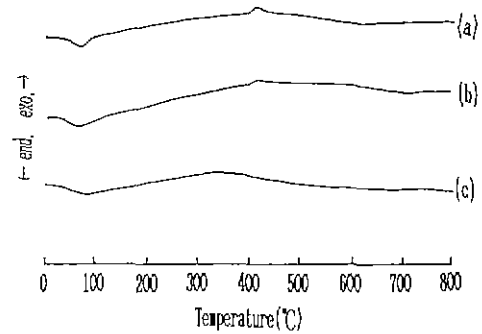


Fig. 9. DTA curves of HAp synthesized by hydrothermal process at various temperatures for 10 hr. (a) 100°C (b) 150°C (c) 200°C

침상으로 바뀌었으며 보다 미세하여짐을 알 수 있다. 수열합성법으로 200°C, 10 hr 합성한 HAp는 주로 100 nm 이하의 육각주사인 초미세결정이 얻어졌음을 알 수

있다.

앞에 TEM 사진으로부터 구한 aspect ratio(종횡비)의 변화를 Fig. 8에 나타냈다. 합성법에 관계없이 모두 온도가 증가함에 따라 aspect ratio가 증가하고 있으며, 이로부터 HAp 입자는 합성시간과 합성온도가 증가함에 따라 침상으로 바뀐다는 주장¹⁷⁾과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9은 수열합성법에 의해 합성한 HAp에 대한 DTA 분석 결과로서, 100°C와 150°C에서 수열합성한 시료에서는 흡착수의 증발에 기인하는 흡열 peak가 70°C에서 확인되었고 400°C에서는 무정형 HAp 전구체가 결정화함에 따른 것이라 추정되는 발열 peak가 확인되었으며, 이는 시료가 불균일함을 나타내는 것이라 생각된다. 그러나 200°C에서 수열합성한 HAp에서는 위와같은 발열 peak는 확인되지 않았다. 따라서 200°C에서 10 hr 수열합성한 HAp는 전구체와 미반응물질이 존재하지 않는 결정성이 우수한 HAp임을 알 수 있다.

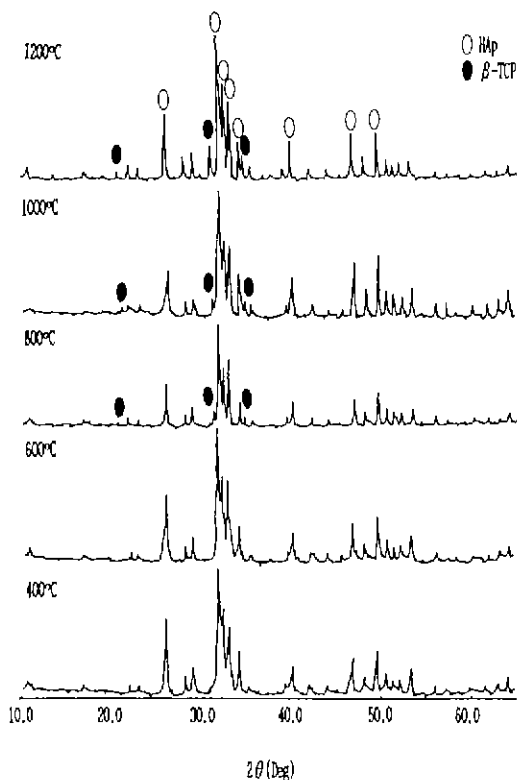


Fig. 10. XRD patterns of HAp synthesized by hydrothermal process after heating at various temperatures for 10 hr in air.

3.2. 열처리 변화

Fig. 10은 200°C에서 10 hr 동안 수열합성하여 얻은 HAp를 400°C로부터 1200°C까지 200°C 간격으로 10 hr 동안 열처리 후 얻은 시료에 대한 XRD에 의한 결정상에 분석결과이다. 그 결과 600°C까지는 순수 HAp만이 존재하다가 800°C로부터 미량의 TCP가 생성되지만 1200°C까지 고결성의 HAp가 주결정상으로 존재함을 알 수 있었다. 따라서 HAp의 Ca/P 몰비가 정상적인 1.67에 가까울수록 열부내가 일어나지 않고 고온까지 안정한 phase를 유지한다는 M. Jarcho⁹⁾의 주장으로부터 본 실험에서 얻어진 HAp는 정상적인 HAp라고 추정된다.

200°C에서 10 hr 동안 수열합성하여 얻은 HAp를 600°C부터 1200°C까지 200°C 간격으로 각각 10 hr 동안 열처리한 시료의 FT-IR 분석결과를 Fig. 11에 나타냈다. 그

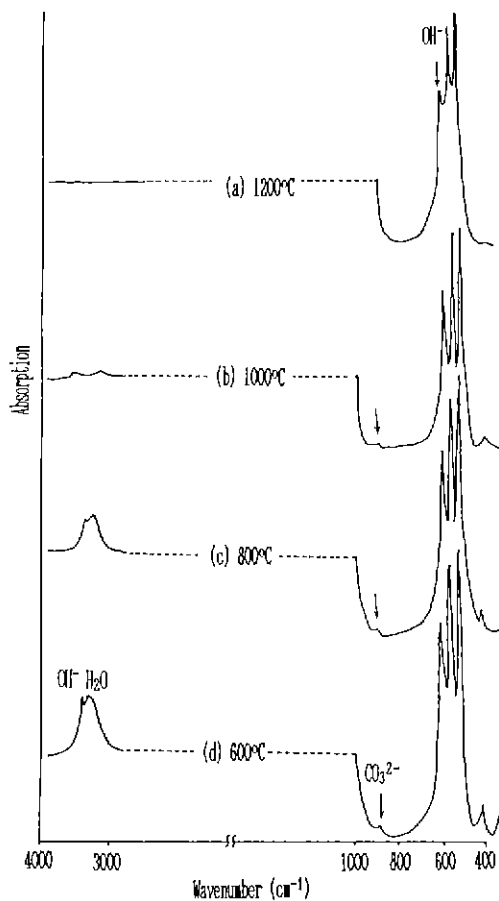


Fig. 11. FT-IR of HAp synthesized by hydrothermal process after heating at various temperature for 10 hr in air.

결과 합성 후 건조한 시료에서 확인되어진 CO_3^{2-} 에 기인하는 874 cm^{-1} 의 흡수도 1000°C 가열 시료에서는 거의 확인되지 않고, 또 1200°C 가열 시료에서는 OH^- 에 기인한다고 생각되는 650 cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수밴드도 상당히 감소했음을 알 수 있었다. 이는 앞에 XRD 분석으로부터 1200°C 에서 미량의 TCP의 생성에 따른 OH^- 의 탈리라고 추정된다.

4. 결 론

습식법과 수열합성법으로 합성한 HAp의 합성조건과 분체 특성과의 관계를 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 습식 합성법으로 HAp를 합성할 경우 90°C 에서 초기 조성과 같은 화학양론적이며, 결정성이 우수한 HAp를 합성할 수 있었다.
2. HAp를 수열합성법으로 합성할 경우 합성온도의 증가에 따라 입자의 크기는 감소하였으며, 200°C 에서 10 hr 동안 수열합성시 100 nm 이하의 침상형 초미립 HAp를 얻을 수 있었다.
3. 초미립 HAp를 합성하고자 할 경우 습식법보다는 수열합성법이 더 적합하였다.
4. 수열합성한 HAp를 가열시 800°C 이상에서 미량의 TCP가 생성되었으나, 1200°C 까지 고결정성의 HAp가 주결정상으로 존재하였다.

REFERENCES

1. 赤尾勝, "아파타이트系生體材料," 세라믹스, Vol. 20, 1096-1103 (1985).
2. E.A. Monroe, W. Votava, V.B. Bass and J. McMullen, *J. Dent Res.*, **50**, 860-861 (1971).
3. 青木秀希, 口腔病學會誌, **40**, 277 (1973).
4. T.D. Driskell, C.R. Hassler, *J. Dent. Res.*, **52**, 123 (1973).
5. 青木秀希, "바이오세믹스," 技報堂 (1984).
6. H. Monma, "Bioceramics-apatite Bioceramics," Proceeding of the First Korea-Japan Seminar on New Ceramics, p.176 (1984)
7. T. Kanazawa, T. Umegaki and M. Monma, "新材料としてのアパタイト科學," 세라믹스, **10**(7), 461-468 (1975).
8. 門間英毅, 金澤孝文, "Reaction Mechanism of Hydroxyapatite Formation in a Thermal Process," 日化, 339 (1972).
9. M.J. Jarcho, "Hydroxyapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form," *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027-2035 (1976).
10. T. Futagami, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Powder from Calcium Acetate," 窯協, **95** (8), 775-880 (1987).
11. M. Menigo, M.L. Harvill, O.R. Gilham, "Hydrothermal Growth of Calcium Hydroxyapatite Single Crystals," *J. Cryst. Growth.*, **19**, 199 (1973).
12. J. Arends, J. Schuthof, W.H. Van Der Linden, P. Ben-nema, P.J. Van Den Berg, "Preparation of Pure Hydroxyapatite Single Crystals by Hydrothermal Recrystallization," *J. Cryst. Growth. ibid.*, **46**, 213 (1979).
13. S. Somiya, M. Yoshimura, "Ceramic Powder Science." Advances in Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 43-45 (1987)
14. T. Mitshashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, "Preparation and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 97-101 (1974).
15. K.C. Blakeslee, "Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared HAp," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(11), 559 (1971).
16. S.J. Joris, "The Nature of deficiency in nonstoichiometric HAp," *J. Phys. Chem.*, **75**(20), 3172-3178 (1971).
17. K. Ioku, "ヒドロキシアパタイト 超微細結晶の水熱合成," 日化, 1565-1570 (1988).