

## 균일침전법을 이용한 Hydroxyapatite 분말의 제조 및 가열변화

이진호 · 박 훈 · 김창은  
연세대학교 세라믹공학과  
(1995년 8월 11일 접수)

### Synthesis of Hydroxyapatite Powders by Homogeneous Precipitation Method and Their Thermal Changes

Jin-Ho Lee, Hoon Park and Chang-Eun Kim

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received August 11, 1995)

#### 요 약

요소를 이용한 균일침전법을 적용하여  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 함유하는 whisker 상의 hydroxyapatite [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; HAp] 분말을 제조하였다. 요소의 가수분해로 pH가 상승하면서 dicalcium phosphate anhydrate [DCPA;  $\text{CaHPO}_4$ ]와 octacalcium phosphate [OCP;  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]가 전구상태로 얻어졌고, 이들의 전이가 각각 pH 5.62, 6.54에서 완료되며 결정질의 HAp로 전이되었다. 반응이온의 농도곱, 요소량 등을 변화시킨 결과 pH의 상승속도 및 최종 pH에 따라 OCP가 잔존하였다.  $[\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}] = 1.5 \times 10^8 [\text{mM}^2]$ 이고  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 의 양이  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 일 때 가장 잘 발달된 수십  $\mu\text{m}$  길이의 whisker 상 HAp를 얻을 수 있었다. 잘 발달된 hydroxyapatite는  $800^\circ\text{C}$ 에서  $\beta$ -TCP로 일부 분해하였으며, 열처리에 의해 DCPA와 OCP의 혼합물은  $\beta$ -tricalcium phosphate [ $\beta$ -TCP;  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]와  $\beta$ -dicalcium phosphate [ $\beta$ -DCP;  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ]의 혼합물로 분해했다.

#### ABSTRACT

$\text{CO}_3^{2-}$  containing whisker-like hydroxyapatite powders were synthesized by homogeneous precipitation method using urea. Dicalcium phosphate anhydrate [DCPA;  $\text{CaHPO}_4$ ] and octacalcium phosphate [OCP;  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ] were obtained as precursors, and they transformed to high crystalline hydroxyapatites at pH 5.62, and 6.54, respectively. According to the condition of the final pH in the solutions for the solution products and urea contents, OCP was remained. When the solution product of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  was  $1.5 \times 10^8 [\text{mM}^2]$  and the content of urea was  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , well crystallized whisker-like hydroxyapatite, tens of micrometer in length, was obtained. By heat treatment DCPA and OCP were decomposed into  $\beta$ -tricalcium phosphate [ $\beta$ -TCP;  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ] and  $\beta$ -dicalcium phosphate [ $\beta$ -DCP;  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ]. And well-crystallized hydroxyapatite was partially decomposed into  $\beta$ -TCP at  $800^\circ\text{C}$ .

**Key words:** Homogeneous precipitation method, Hydroxyapatite, pH, DCPA, OCP, Whisker

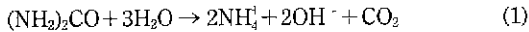
#### 1. 서 론

인체의 뼈나 치아에 이식할 수 있는 인공 생체 재료에 대한 관심이 높아지면서 특히 세라믹스에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 세라믹스는 다른 금속 재료나 유기 고분자 등에 비해 생체 내에서 안정하고 기계적 성질도 양호하여 가장 기대되고 있는 이식용 재료(implant material)로 현재 인산칼슘계 화합물, 알루미늄, 단결정 및 소결체, 탄소 재료 등이 실제 응용되고 있다.

이들 세라믹스 중 인산칼슘계 화합물에는 hydroxyapatite [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; HAp], octacalcium phosphate [ $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; OCP], tricalcium phosphate [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; TCP], dicalcium phosphate anhydrate [ $\text{CaHPO}_4$ ; DCPA], dicalcium phosphate dihydrate [ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; DCPD] 등이 있다. HAp는 수용액에서 난용성 염으로 생성될 때 인산칼슘 화합물 중 매우 안정한 상이며 다른 상들은 염기성 용액 내에서 방치하여 두면 HAp로 전이하는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>.

침전법으로 HAp 분말을 합성하는 경우 Ca-P 계 용액의 pH 조절을 위해 NH<sub>3</sub> gas, NH<sub>4</sub>OH, NaOH 등을 사용해야 한다. 침전법으로 HAp 분말을 얻는 경우에 국부적인 농도의 차이에 의한 불균일성을 피할 수 없고 또 비정질 인산칼슘<sup>2)</sup>(Amorphous Calcium Phosphate; ACP)이 전구상태로 생성된다. ACP의 구조에 대해서는 아직까지 확실히 밝혀진 바는 없으며 HAp와 monetite (CaHPO<sub>4</sub>)의 혼합체라는 설<sup>1)</sup>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O의 조성을 가지는 비정질체라는 설, 또는 CaHPO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O의 조성을 갖는 OCP에 유사한 물질이라는 설, 또는 단순히 HAp에 인산 ion이 흡착되어 있는 물질이라는 설<sup>2)</sup> 등이 있으며 결정성 HAp를 얻기 위해서는 열처리를 거쳐야 한다. 이 가열과정에서 β-TCP로의 분해가 일어나 HAp의 수율을 떨어뜨리는 단점도 있다<sup>3)</sup>.

본 연구에서는 비정질 인산칼슘의 전구상태를 거치지 않고 결정성이 좋은 분말을 수용액 상태에서 바로 얻고자 침전제를 용액에 직접 가하지 않고 용액 내에서 균일하게 침전제가 생성하도록 하였다. 이를 위해 요소 [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO]를 사용한 균일침전법을 HAp의 합성에 적용하였다<sup>4,5)</sup>. 요소는 수용액 상태로 가열하면 70°C 이상의 온도에서 다음과 같이 가수분해한다.



여기서 생긴 OH<sup>-</sup> ion에 의해 pH가 상승하며 HAp 침전이 생성된다.

요소를 이용한 균일침전법을 사용하면 직접 매우 결정성이 좋은 분말을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. Ca와 P의 몰비는 HAp의 이론적 농도비인 1.67로 고정하고 수용액 중에서 HAp의 생성과정을 알아보고자 반응시간에 따른 생성물의 변화를 관찰하였고, 과포화도에 따른 생성물의 변화를 관찰하기 위해 반응이온의 농도폭을 변화시켰고, pH의 상승속도 및 최종 pH의 변화에 따른 생성물의 변화를 관찰하기 위해 요소의 첨가량을 변화시켜 반응물의 형태 및 그 합성과정을 알아보았다. 각각의 경우에 얻은 분말의 열처리온도에 대한 변화에 대해서도 알아보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말의 합성

출발원료로는 시약급의 Calcium nitrate[Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Duksan, Korea], Ammonium hydrogen phosphate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Osaka, Japan], Urea[(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, Duksan, Korea] 및 이를 용해하기 위한 1-N nitric acid[HNO<sub>3</sub>,

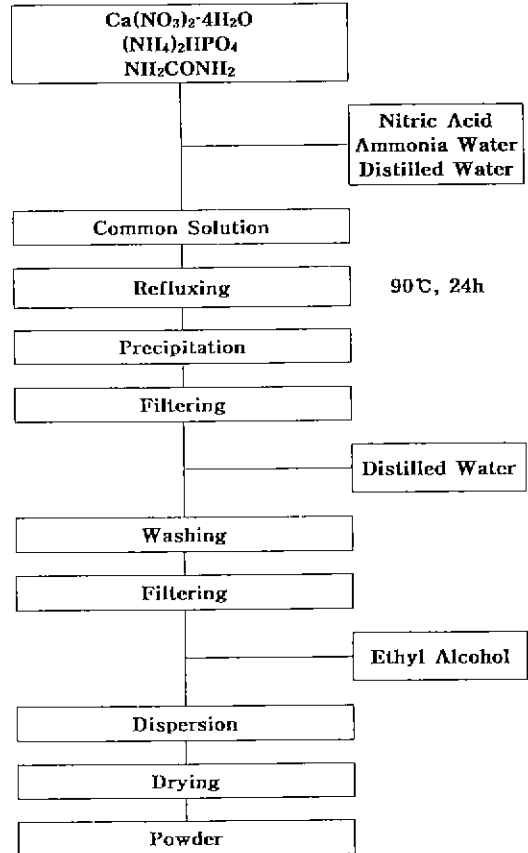


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Duksan, Korea], pH 조정용으로 25% Ammonia water [NH<sub>4</sub>OH, Duksan, Korea]를 이용했다.

우선 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 및 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO를 적당량의 증류수에 녹였다. 여기에 증류수를 가해 1/로 하고 1-N HNO<sub>3</sub>을 첨가하여 침전물을 완전히 용해시킨 후, 암모니아수를 사용하여 pH를 2.0으로 조정했다. 이 용액을 4구 플라스크에 넣고 magnetic stirrer를 이용하여 교반하면서 heating mantle 중에서 90°C로 유지하여 24시간 동안 환류시켰다. 환류 종료 후 생성물을 aspirator로 흡인여과하고, 증류수로 세척·여과한 후 에탄올에 분산시켜 적외선램프로 건조했다. 환류시간에 대한 생성물의 변화를 알아보기 위하여 1, 2, 4, 10시간이 경과한 후에 생성물을 일부 채취하여 같은 방법으로 여과, 건조하였다. 얻어진 분말의 열처리온도에 대한 상변화는 진조분말을 승온속도는 5°C/min로 하여 각각 200, 400, 600, 800°C에서 2시간 동안 열처리하여 알아보았다.

분말 합성에 대한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 반

Table 1. Preparation Conditions of Sample Solutions.

Sample Solution	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	Ca/P	Urea	HNO <sub>3</sub>	Reaction Temp.	Reaction Temp.
I	0.0158M	0.0095M	1.67	0.25M	0.1M	90°C	24 h
II	0.05M	0.03M		0.25M			
III	0.158M	0.095M		0.25M			
IV	0.05M	0.03M		0.15M			
V	0.05M	0.03M		0.05M			

용이온의 농도곱 및 첨가하는 요소량을 변화시켜 합성하였으며 이 경우 각 시료들의 합성조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석 및 관찰

반응조건이 pH 상승에 미치는 효과를 알아보기 위해 pH meter(Suntex, SP-701, Taiwan)를 사용하여 용액의 pH를 측정하였다. 이 경우의 값은 90°C에 대한 값이며, 실온에서의 값은 적당량을 꺼내어 실온까지 냉각한 후 측정하였다. 건조분말 및 열처리한 분말을 반응조건에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(D-MAX3, Rigaku, Japan)를 사용하여 분석하였다. 건조분말의 구조 및 결합상태를 조사하기 위하여 파수 400~4000 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼 분석기(Bruker, IFS 28, Germany)를 이용하여 측정하였다. KBr 정제법을 이용하여 KBr과 시료의 중량비를 100 : 1로 혼합하여 제조한 pellet을 이용하였다. 건조분말의 형태 및 크기를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 관찰(S-2700, Hitachi, Japan)을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간에 따른 생성물의 변화

HAp의 생성과정에 대하여 알아보고자 반응시간에 따른 생성물의 변화를 검토했다. 반응용액을 환류시키기 시작한 후 90°C에 도달하는 순간을 0시간으로 하여 환류시간과 pH의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 시간이 지남에 따라 pH가 급속히 상승하며 어느 정도 시간이 지나면 완만한 증가를 보였다. 약 15분 후 침전이 생성되었으며 이 때의 pH는 약 3.75(상온에서는 4.21, 이후로 상온에서의 값은 괄호 안에 나타낸다)이었다. 이후 pH는 시간에 따라 완만하게 상승했다. 1시간 반응후에 용액의 pH는 4.30(5.03)이었으며, 2, 4, 10시간 후에는 각각 5.10(6.05), 5.62(6.64), 6.03(7.03)이었다. 24시간 반응 후의

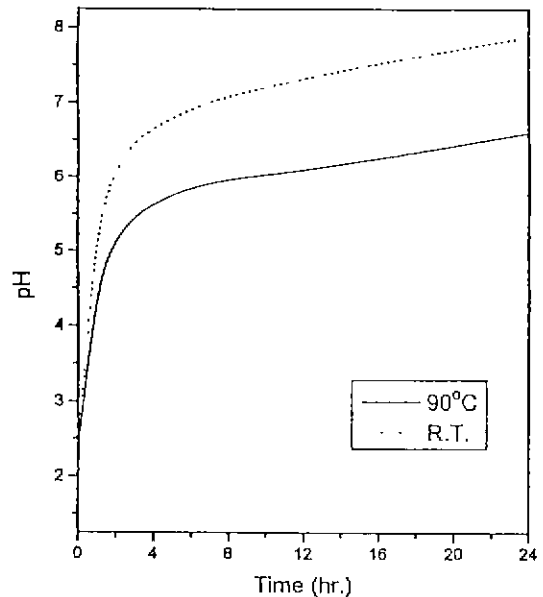
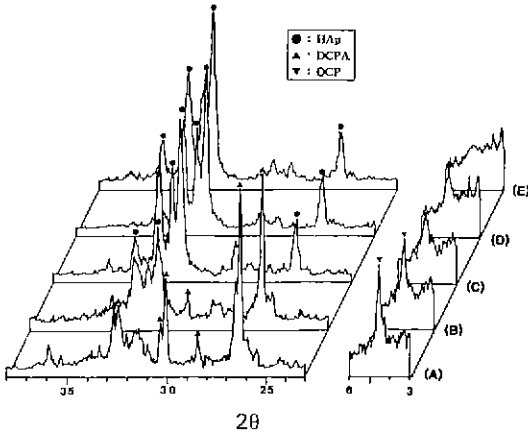


Fig. 2. Changes of pH of the solution II with the reaction time. Condition; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 0.05M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0.03M, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO: 0.25M

최종 pH는 6.60(7.88)이었다.

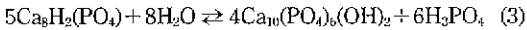
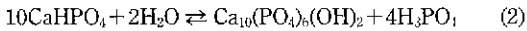
Fig. 3은 1, 2, 4, 10, 24시간의 생성물의 X-선회절분석 결과이다. 일반적인 침전법에서의 broad한 비정질상과 비교하여 1시간 반응시킨 생성물에서는 26.4, 30.2, 32.6 및 32.8°에 DCPA의 회절 peak가 보이고 있으며 OCP의 회절 peak는 4.7, 31.6, 31.7°에 나타나고 있다. 즉, 환류 1시간 후의 생성물은 DCPA와 OCP 임을 알 수 있다. 2시간 후의 결과를 보면 DCPA와 OCP의 회절강도는 줄어들고 31~33° 부근에서 HAp의 peak가 약간 생성하고 있다. 4시간 후의 분석결과를 보면 DCPA의 peak는 사라지고 OCP의 회절강도는 더 줄어들며 HAp 회절강도가 더욱 커진다. 10시간의 시료에서도 OCP는 아직



**Fig. 3.** XRD patterns of the powders obtained from solution II with the reaction time: (A) 1 h, (B) 2 h, (C) 4 h, (D) 10 h, (E) 24 h. Condition; Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 0.05M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0.03M, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO: 0.25M

잔존하고 있으며 24시간이 지난 후에는 HAp의 단일상을 얻을 수 있었다. 이 결과로 볼 때 반응 초기에 DCPA와 OCP가 생성되고 이들이 시간이 지남에 따라 HAp로 전이한다는 사실을 알 수 있다.

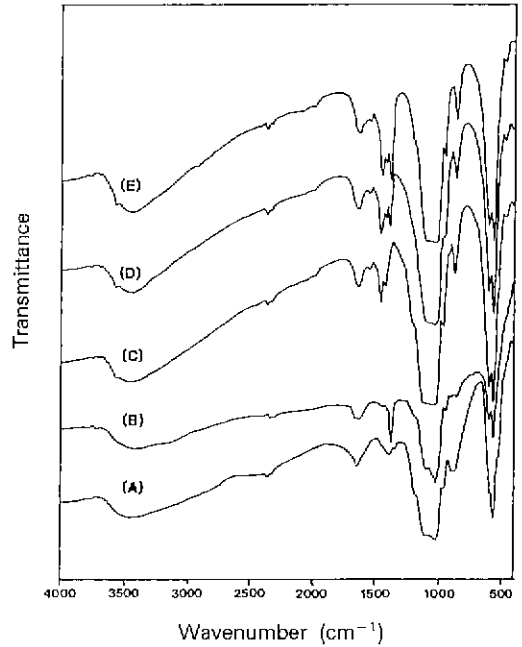
DCPA 및 OCP는 다음과 같은 식으로 표시되는 가수분해에 의해 HAp로 변화한다.



앞의 Fig. 2에서 pH의 증가가 약간 완만해 지는 것이 경우 생성하는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에 의한 것으로 생각된다.

여기에서 환류 초기의 생성물 DCPA와 OCP의 석출은 약 15분후의 pH 3.75(4.21)에서 시작하여 2시간 후의 pH 5.10(6.05)까지 완결됨을 알 수 있었으며 이는 α-인산삼칼슘(α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; α-TCP)-H<sub>2</sub>O 계의 생성물과 온도, pH의 관계도<sup>8)</sup>에서의 값과 거의 일치하였다. 이 관계도에서 DCPA의 생성영역은 pH 4.2 이하이며, OCP의 생성 pH 범위는 4.2~4.6[DCPA 생성영역(<4.2)과 HAp의 생성영역(>4.6) 사이]이다. 4시간 후의 pH는 5.62(6.64)였으며 DCPA는 pH 5.62까지 모두 HAp로 전이하였음을 알 수 있다. OCP는 10시간 후의 pH인 6.03(7.03)까지도 안정하게 존재하고 있다.

생성물들의 FT-IR 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1, 2시간의 생성물은 OCP의 문헌상의 전형적인 IR spectra와 일치하고 있다<sup>7)</sup>. 특히 930 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 peak



**Fig. 4.** FT-IR spectra of the powders obtained from solution II with the reaction time: (A) 1 h, (B) 2 h, (C) 4 h, (D) 10 h, (E) 24 h. Condition; Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 0.05M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0.03M, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO: 0.25M

는 OCP의 특성 peak로 알려져 있다. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>에 관련된 peak는 470, 570, 601, 967, 1000~1100 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있다. 4시간 이상의 생성물은 HAp의 특성 peak로 알려져 있는 OH의 흡수 peak인 3571 cm<sup>-1</sup>의 peak를 나타내며 이는 XRD 결과에서 관찰된 바와 같이 HAp의 생성이 이루어지고 있음을 나타낸다. 또 1, 2시간의 생성물에서는 관찰되지 않았던 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 흡수에 의한 peak를 보이고 있다. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion의 apatite로의 OH site로의 치환 [CO<sub>3</sub>(A)], PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> site로의 치환 [CO<sub>3</sub>(B)] 및 OH<sup>-</sup>와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 양 site로의 치환 [CO<sub>3</sub>(AB)]에 의한 흡수가 1540 cm<sup>-1</sup>, 1420 cm<sup>-1</sup> 및 1460 cm<sup>-1</sup>에서 각각 관찰되었다<sup>8)</sup>. 시간이 지남에 따라 HAp로의 전이가 이루어지면서 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak의 흡수강도가 커짐을 알 수 있다. 또한 875 cm<sup>-1</sup>에 보이는 peak는 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion에 관련된 peak로 이 HAp는 Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>(0 < x < 2)의 화학식을 가지고 있는 것으로 생각되는 비화학양론적인 HAp인 것으로 생각할 수 있다<sup>8)</sup>. 1640 cm<sup>-1</sup>에 나타나는 peak는 흡착수에 의한 peak이다. 이상의 결과로부터 균일침전법으로 얻어진 HAp는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion을 함유한 비화학양론적인 HAp임을 알 수 있었다.

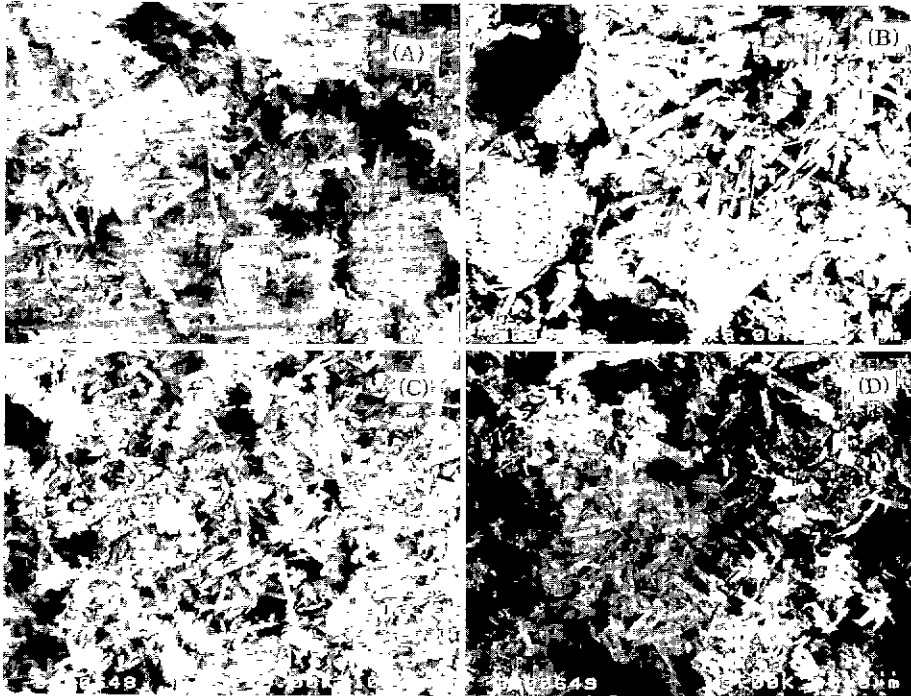


Fig. 5. SEM photographs of the powders obtained from solution II with the reaction time: (A) 1 h, (B) 2 h, (C) 4 h, (D) 10 h. Conditon;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

Fig. 5는 반응시간에 따른 분말을 SEM으로 관찰한 결과이다. 본 연구에서 얻은 HAp는 aspect ratio가 큰 whisker 상이었다. 1시간의 경우 판상의 입자와 whisker 상의 입자가 관찰되었는데 이는 판상의 DCPA 입자와 whisker 상의 OCP 입자가 혼재되어 있는 것으로 생각된다. 2시간의 경우 판상의 양이 많이 줄어든 것이 보이는데 X선 회절분석 결과에서 알 수 있듯이 DCPA가 HAp로 전이하고 있기 때문으로 생각된다. 4시간의 경우에는 모두 whisker 상으로 전이하였으며 입자의 크기가 좀 더 작아진 것을 알 수 있는데, 이는 DCPA와 OCP가 HAp로 전이하는 과정에서 용액내에서 용해·석출과정을 거치기 때문으로 생각된다. 10시간 반응하여 얻어진 분말은 4시간의 경우보다 aspect ratio가 더 큰데 이는 HAp로의 전이가 어느정도 진행되었음을 나타내는 것으로 생각된다. 10시간 반응 후 얻은 분말의 크기는 길이 수  $\mu\text{m}$ 였다

### 3.2. 요소량의 변화에 따른 생성물 변화

일정한 시간 동안 반응시킬 때 요소의 첨가량이 많아지면 pH의 상승속도가 커지고, 최종 pH가 높아진다. 그러므로 요소의 양에 따른 pH의 변화를 검토하여 요

Table 2. pH of the Solutions After the Reaction for the Urea Contents.

Sample solution	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	pH	
		90°C	R.T.
II	0.25M	6.60	7.88
IV	0.15M	6.54	7.65
V	0.05M	4.85	5.44

소의 양에 의한 생성물의 변화를 검토했다. 요소의 양을 변화시킨 반응용액을 90°C로 24시간동안 가열, 환류한 경우에 24시간 반응 후의 최종 pH를 Table 2에 나타내었다. 첨가된 요소량이 많아질수록 최종 pH는 높게 나타났다. 이는 요소의 가수분해에 따른 OH<sup>-</sup> ion의 양이 많아지기 때문이다. Fig. 6은 이 때 얻어진 생성물의 X선 회절분석결과이다. 요소의 양에 상관없이 모두 HAp의 회절 pattern을 나타내고 있으나 요소의 양이 0.05 mol·dm<sup>-3</sup>인 (A)의 경우에는 26.5°에서 약한 OCP의 peak를 보이고 있다. (A)의 경우는 최종 pH가 4.85(5.44)로 반응시간에 대한 생성물 분석 결과에서 보여진 DCPA의 전이 pH 4.80보다 높았기 때문에 DCPA는 존재하지 않

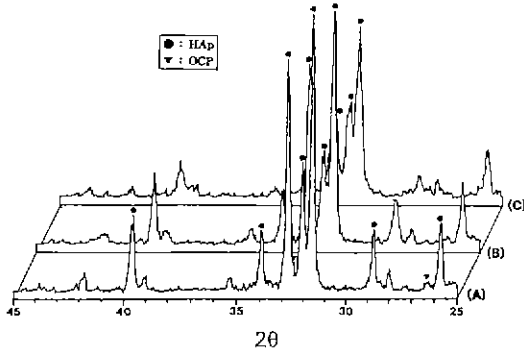


Fig. 6. XRD patterns of the powders for the urea contents.

- (A)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.05M  
 (B)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.15M  
 (C)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

지만 OCP가 잔존하고 있는 10시간에서의 pH인 6.03보다는 낮았기 때문에 마찬가지로 OCP의 전이는 완전히 일어나지 못하여 OCP가 약간 잔존하고 있는 것으로 사료된다. HAp의 (300)면에 해당하는  $32.9^\circ$ 의 peak가 더 성장하고 있는데 이는  $33.1^\circ$ 에서 나타나는 OCP의 peak에 영향을 받기 때문으로 생각된다. 요소의 양이  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 인 (B)의 경우 최종 pH는 6.54(7.65)였으며 요소의 양이  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 인 (C)의 경우는 6.60(7.88)로 두 경우 모두 OCP의 존재는 보이지 않았다. OCP는 pH가 6.54 이상이 되어야 완전히 HAp로 전이할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 OCP는  $90^\circ\text{C}$ 에서는 pH 6.03~6.54의 범위에서 HAp로 전이함을 알 수 있었다.

요소의 양을 변화시킨 경우 얻어진 생성물의 FT-IR 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 요소량이  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 인 (A)의 경우에는  $875 \text{ cm}^{-1}$ 에  $\text{HPO}_4^{2-}$  ion에 관련된 peak가 관찰되며  $\text{PO}_4^{3-}$ 에 관련된 peak도 470, 570, 601, 967,  $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 있다.  $3571 \text{ cm}^{-1}$ 에는  $\text{OH}^-$ 에 관련된 HAp의 특징 peak를 보이고 있다.  $\text{CO}_3^{2-}$ 에 관련된 흡수는 거의 보이지 않는다. 요소의 양이  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  이상인 경우에는 Fig. 4에서와 마찬가지로  $\text{CO}_3^{2-}$  ion의 치환에 의한 흡수가  $1540 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1420 \text{ cm}^{-1}$  및  $1460 \text{ cm}^{-1}$ 에서 각기 관찰되며 요소의 양이  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 인 (C)의 경우는 전형적인 탄산을 함유한 비화학적인 HAp의 spectra를 보여주고 있다. 이러한 HAp 중의  $\text{CO}_3^{2-}$ 의 흡수강도는 첨가된 요소량이

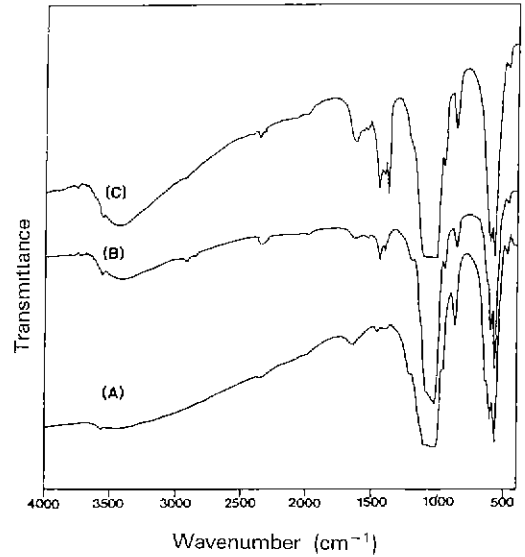


Fig. 7. FT-IR spectra of the powders for the urea contents.

- (A)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.05M  
 (B)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.15M  
 (C)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

적이질수록 약해졌으며  $\text{PO}_4^{3-}$  및  $\text{OH}^-$ 에 관련된 peak는  $\text{CO}_3^{2-}$ 에 관련된 peak의 흡수강도가 작아짐에 따라 그 강도가 커지고 있다 이는 가수분해되는 요소의 양이 적음으로 인해 발생하는  $\text{CO}_2$ 의 양이 작아서  $\text{OH}^-$  및  $\text{PO}_4^{3-}$  양 site에 치환되지 못하기 때문인 것으로 생각 된다

Fig. 8은 요소량을 변화시킨 경우 얻어진 분말을 SEM으로 관찰한 결과이다. 요소량이  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 인 (A)의 경우에는 OCP가 남아 있고 충분한 성장이 일어나지 않은 상태이기 때문에 aspect ratio가 작은 whisker 상이 관찰되며, 요소량이  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 으로 많아질수록 whisker 상의 크기는 더욱 성장하며 크기가 큰 입자들도 다수 관찰된다. 요소량이  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 의 경우에는 aspect ratio가 큰 whisker 상들이 관찰되었는데, 이는 요소량이 많을수록 충분한 성장이 일어남을 나타내고 있다.

### 3.3. 반응이온의 농도곱에 따른 생성물의 변화

반응이온의 농도곱에 대한 시료용액의 24시간 반응후의 최종 pH를 Table 3에 나타내었다.  $[\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]$ 의 값이  $1.5 \times 10^6 [\text{mM}^2]$ 인 경우에 최종 pH는 6.90(8.15), 1.5

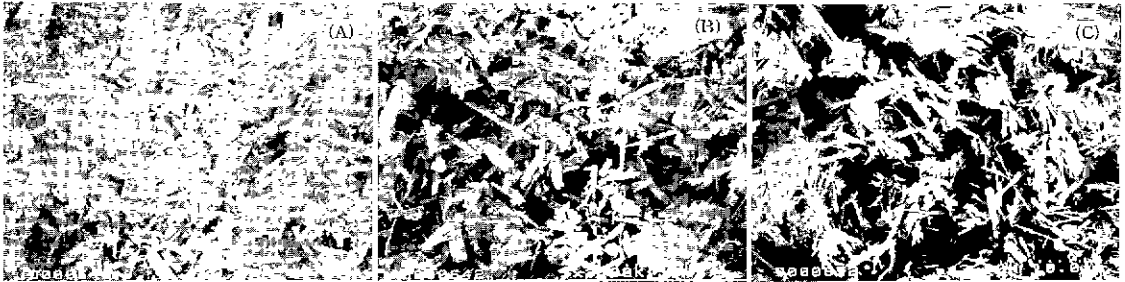


Fig. 8. SEM photographs of the powders for the urea contents.  
 (A)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.05M  
 (B)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.15M  
 (C)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

Table 3. pH of the Solutions After the Reaction with the Various Solution Products.

Sample solution	$[\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]$	pH	
		90°C	R.T.
I	$1.5 \times 10^2 [\text{mM}^2]$	6.90	8.15
II	$1.5 \times 10^3 [\text{mM}^2]$	6.60	7.88
III	$1.5 \times 10^4 [\text{mM}^2]$	5.63	6.44

$\times 10^4 [\text{mM}^2]$ 인 경우는 6.60(7.88),  $1.5 \times 10^4 [\text{mM}^2]$ 인 경우는 5.63(6.44)로 반응이온의 농도곱이 커짐에 따라 최종 pH는 낮게 나타났다. 이는 DCPA와 OCP의 가수분해 과정에서 생기는  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 의 양에 따라 변화하는 것으로 생각된다. 반응이온의 농도곱이 큰 경우는 반응이온들끼리의 충돌확률이 크고 이때문에 생성물이 많아지며 그에 따라 생성되는  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 의 양이 많게 되며 이  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 와  $\text{OH}^-$ 와의 중화반응으로 pH가 덜 증가하게 되는 것으로 여겨진다. 이 때 얻어진 생성물의 X-선회절분석 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 반응이온의 농도에 상관없이 HAp의 확실 pattern을 나타내고 있으나, 반응이온의 농도곱이  $1.5 \times 10^4 [\text{mM}^2]$ 인 (C)의 경우는  $26.5^\circ$ 에 OCP의 peak가 나타났다. (A), (B)의 경우는 최종 pH가 각각 6.90, 6.60으로 요소량의 변화에 따른 생성물의 변화에서 알바와 같이 6.03~6.54인 OCP의 HAp로의 전이 pH보다 크므로 OCP가 모두 HAp로 전이하였음을 알 수 있다. (C)의 경우는 최종 pH가 5.63(6.44)로 6.54보다 작아 HAp로의 전이에 필요한 충분한 pH까지 상승하지 않아 OCP가 잔존하고 있음을 나타내고 있는 것으로 볼 수 있다.

농도곱을 변화시킨 경우 얻어진 생성물의 FT-IR 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다. XRD의 결과와 마찬가지로

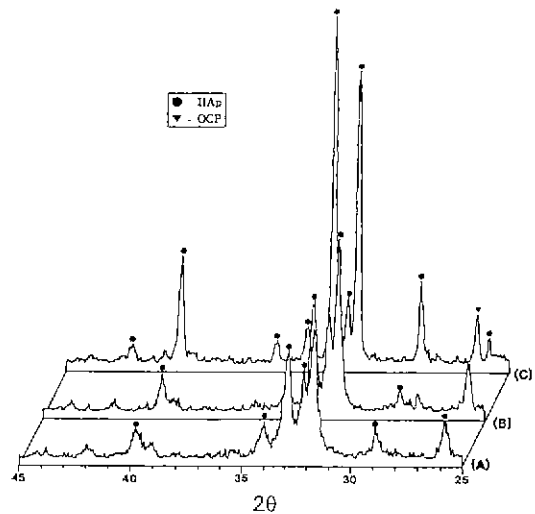


Fig. 9. XRD patterns of the powders for the urea contents.

- (A)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.0158M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.0095M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M
- (B)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M
- (C)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.158M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.095M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

지로 농도곱에 상관없이  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 함유한 비화학양론적인 HAp 임을 알 수 있었다. 반응이온의 농도곱이 작은 경우는  $1540 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1420 \text{ cm}^{-1}$  및  $1460 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{CO}_3^{2-}$  ion의 치환에 의한 흡수 peak가 보이지만 반응이온의 농도곱이  $1.5 \times 10^4 [\text{mM}^2]$ 로 큰 경우에는 peak가 매우 미약함을 볼 수 있는데 이는 발생하는  $\text{CO}_2$  양에 비해 생성물이 많기 때문에 상대적으로 적은 양의  $\text{CO}_3^{2-}$ 가

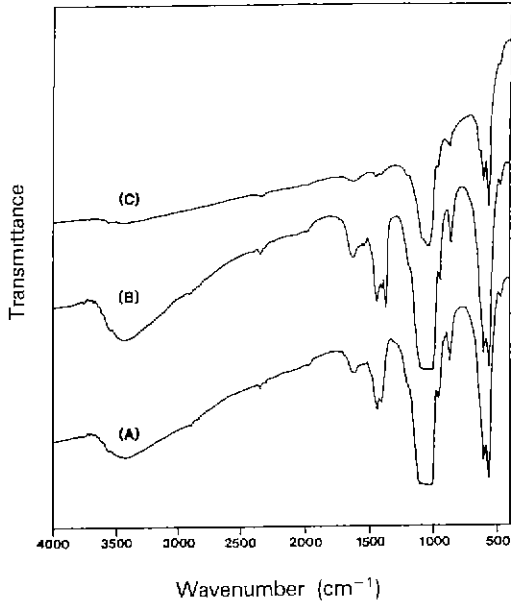


Fig. 10. FT-IR spectra of the powders for the urea contents.

(A)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.0158M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.0095M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

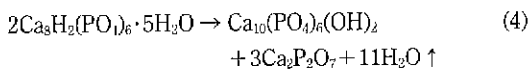
(B)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

(C)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.158M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.095M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M

치환되는 것으로 생각된다.

### 3.4. 생성물의 가열변화

반응이온의 농도곱을 변화시킨 경우에 얻어진 분말들을 200, 400, 600, 800°C에서 2시간 열처리한 후 X선회절분석한 결과들을 Fig. 11, 12, 13에 각각 보였다. Fig. 11은 농도곱이  $1.5 \times 10^4 [\text{mM}^2]$ 인 경우로 상온에서는 HAp가 주상을 이루고 있으며, OCP의 peak가 26.5°에서 보인다. 400°C에서 열처리한 경우 OCP는 계속 남아 있음을 알 수 있다. 600°C에서 열처리한 경우 29.6°에  $\beta$ -dicalcium phosphate [ $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;  $\beta\text{-DCP}$ ]의 존재가 보여진다. HAp의 구조는 600°C에서도 안정하며 OCP는 다음과 같은 식으로 분해되어 HAp와  $\beta\text{-DCP}$ 의 혼합물로 된다<sup>9)</sup>



600°C까지는 HAp의 결정성이 더 좋아지나 800°C에

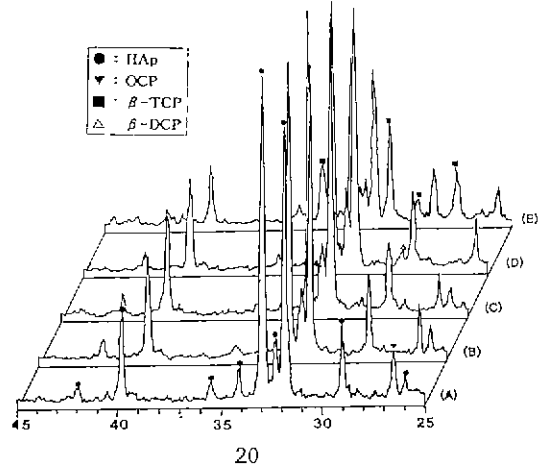


Fig. 11. XRD patterns of the powders calcined at various temperatures: (A) Dry powder, (B) 200°C, (C) 400°C, (D) 600°C, (E) 800°C. Condition;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.158M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.095M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M 24 h. react.

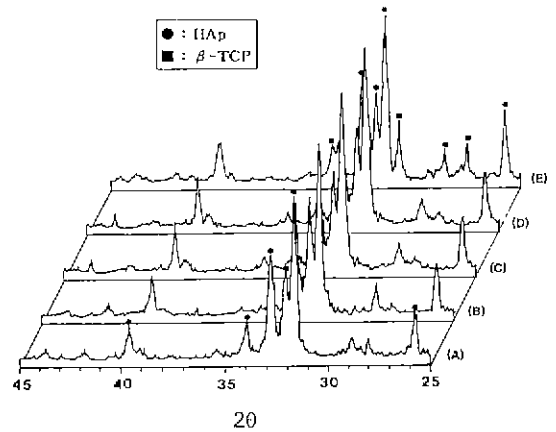


Fig. 12. XRD patterns of the powders calcined at various temperatures: (A) Dry powder, (B) 200°C, (C) 400°C, (D) 600°C, (E) 800°C. Condition;  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 0.05M,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ : 0.03M,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ : 0.25M 24 h. react.

도달하게 되면 분해되어 27.8, 31.0, 34.5°에서  $\beta$ -tricalcium phosphate [ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $\beta\text{-TCP}$ ]의 peak가 나타나는데 이는 이 분말이 비화학양론적인 HAp 임을 나타내고 있다. 화학양론적인 HAp는 1200°C까지 열처리하여도 분해되지 않는다고 알려져 있다<sup>9)</sup>. 비화학양론적인 HAp



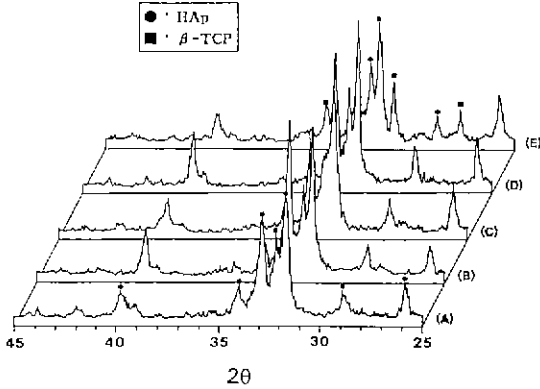


Fig. 13. XRD patterns of the powders calcined at various temperatures: (A) Dry powder, (B) 200°C, (C) 400°C, (D) 600°C, (E) 800°C. Condition; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 0.0158M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0.0095 M, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO: 0.25M 24 h. react.

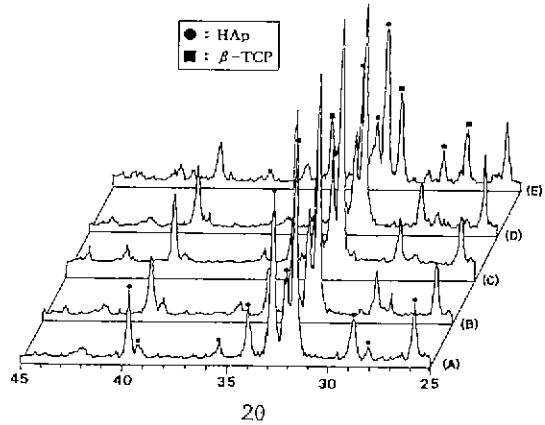
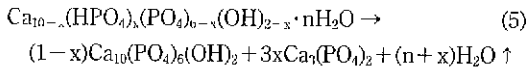


Fig. 14. XRD patterns of the powders calcined at various temperatures. (A) Dry powder, (B) 200°C, (C) 400°C, (D) 600°C, (E) 800°C. Condition; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 0.05M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0.03M, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO: 0.15M 24 h. react.

는 800°C 이상에서 다음과 같이 열분해하는 것으로 생각된다.<sup>10)</sup>



또 OCP의 분해로 생성된 β-DCP는 다음과 같은 식으로 다시 β-TCP로 변화한다.

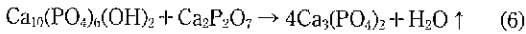


Fig. 12는 농도곱이 1.5×10<sup>2</sup>[mM<sup>2</sup>]인 경우로 600°C까지는 계속 HAp로 존재하고 있으나 800°C의 경우에는 (5)식에 의한 분해가 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 13은 농도곱이 1.5×10<sup>2</sup>[mM<sup>2</sup>]인 경우로 상온에서 HAp 단일상을 보이고 있으며 열처리온도가 높아짐에 따라 결정성이 점점 좋아지다가 800°C에 이르러서 β-TCP로 분해가 일어났음을 알 수 있다.

요소첨가량을 변화시켜 얻어진 분말들을 200, 400, 600, 800°C에서 2시간 열처리한 후 X선회절분석한 결과들을 Fig. 14, 15에 각각 보였다.

Fig. 14는 요소의 첨가량이 0.15 mol·dm<sup>-3</sup>인 경우로 600°C까지는 HAp로 존재하며 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정성이 좋아지고 있다. 800°C에서는 (5)식에 의한 분해가 일어나 β-TCP가 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 15는 요소의 첨가량이 0.05 mol·dm<sup>-3</sup>인 경우로 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO가 0.15, 0.25 mol·dm<sup>-3</sup>의 경우와 유사한 열처리 경향을 보이고 있으나 β-TCP로의 분해가 상당히 많이 일어나고 있다. 첨가된 요소량이 감소함에 따라 β-TCP

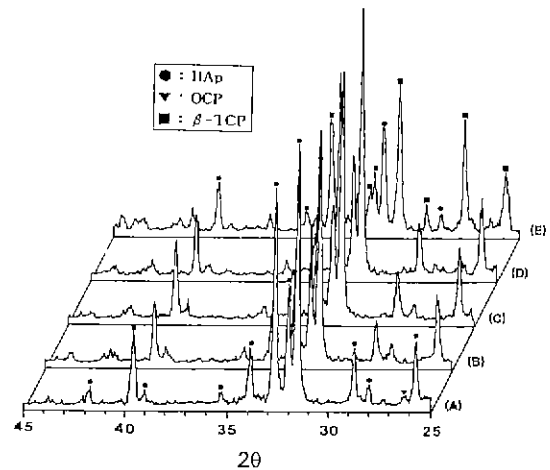
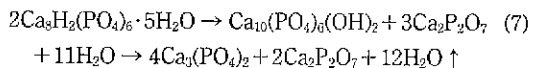


Fig. 15. XRD patterns of the powders calcined at various temperatures: (A) Dry powder, (B) 200°C, (C) 400°C, (D) 600°C, (E) 800°C. Condition; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 0.05M, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0.03M, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO: 0.05M 24 h. react.

로의 분해가 더 많이 일어나는 것은 OCP의 존재로 인하여 HAp가 더 많이 분해되기 때문으로 생각된다.

앞의 식 (4)와 (6)을 연속적으로 살펴보면,



과 같이 된다.

이  $\beta$ -DCP가  $\beta$ -TCP로 변화하는데 (6)식과 같이 HAp를 필요로 하므로 HAp가 더 많이 분해가 된다.

#### 4. 결 론

Hydroxyapatite [ $\text{HAp} ; \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] 분말의 합성에 요소를 침전제로 사용하는 균일침전법을 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 출발원료로  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용하여 요소의 가수분해에 의한 pH의 조절로 HAp 분말을 합성할 때 반응시간에 따라 DCPA [ $\text{CaHPO}_4$ ], OCP [ $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ]가 혼재된 HAp 상과  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 함유한 비화학양론적 HAp 단일상의 결정성 분말이 합성되었다.

2. 중간생성물인 DCPA는 pH 4.30(5.03)까지, OCP는 pH 6.03(7.03)까지 존재하였으며, pH 6.54(7.65) 이상에서는 완전히 HAp로 전이하였다.

3. 반응이온의 농도곱 [ $[\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]$ ] 및 요소량을 변화시켜 실험한 경우 반응이온의 농도곱이 클수록, 첨가된 요소량이 작을 수록 HAp로 완전히 전이되는 pH에 도달되지 않아 OCP 상이 혼재된 HAp가 얻어졌다.

4. 반응 초기에 생성되는 DCPA와 OCP의 혼합물은 800°C에서의 가열에 의해  $\beta$ -DCP [ $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ]과  $\beta$ -TCP [ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]의 혼합물로 분해하였으며,  $\text{CO}_3^{2-}$ 를 함유하는 비화학양론적인 HAp는 800°C에서  $\beta$ -TCP로의 분해가 일어났으며 OCP가 혼재된 경우에는 더 많은 양의  $\beta$ -TCP가 생성되었다.

#### REFERENCES

1. 金澤孝文, "無機リン化學," 講談社:サイエンティフィック, pp. 55-62 (1985)
2. T. Kanazawa and H. Monma, "Amorphous Calcium Phosphate," *Gypsum & Lime*, **138**, 21 (1975).
3. J. Zhou, X. Zhary, J. Chen, S. Zeig and K. De Groot, "High Temperature Characteristics of Synthetic Hydroxyapatite," *J Mat. Sci.: Mat in Med*, **4**, 83 (1993).
4. P.F.S Cartwright, E.J Newman, and D.W. Wilson, "Precipitation from Homogeneous Solution," *The Analyst*, **92**(1100), 663, Nov (1967).
5. M. Kmoshita, A Kishioka, H. Hayashi and K. Itatani, "Preparation of Fibrous Calcium Phosphates by Homogeneous Precipitation Method and Their Thermal Changes," *Gypsum & Lime*, **219**, 79 (1989).
6. H. Monma, "Preparation of Octacalcium Phosphate by the Hydrolysis of  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate," *J Mat. Sci.*, **15**, 2428 (1980).
7. K.C. Blakeslee and R.A. Condrate, "Vibrational Spectra of Hydrothermally Prepared Hydroxyapatites," *J. Am. Ceram. Soc*, **54**(11), 559 (1971).
8. N.C. Blumenthal, F Betts and A.S. Posner, "Formation and Structure of Ca-deficient Hydroxyapatite," *Calc. Tissue Res*, **33**, 111 (1981).
9. H. Monma, "Octacalcium Phosphate," *Gypsum & Lime*, **166**, 33 (1980).
10. H. Monma and T. Kanazawa, "Wet Process Formation of Nonstoichiometric Hydroxyapatite from Tricalcium Phosphate," *J Ceram. Soc Jpn*, **86**(2), 73 (1978)