

Characterization and Synthesis of Nano-Sized Hydroxyapatite Powder by Microwave-Hydrothermal Method

Jae-Kil Han, Chi-Woo Lee, and Byong-Taek Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Chungnam 314-701, Korea
(Received December 23, 2005; Accepted January 4, 2006)

마이크로파-수열 합성법을 이용한 나노 수산화아파타이트 합성과 특성평가

한재길 · 이치우 · 이병택[†]

공주대학교 신소재공학부
(2005년 12월 23일 접수; 2006년 1월 4일 승인)

ABSTRACT

Nano-sized hydroxyapatite (HAp) powders were synthesized by a microwave-hydrothermal method using H_3PO_4 and $Ca(OH)_2$ as starting materials. The applied microwave powers and mole ratio of Ca/P were served as powerful factors in the synthesis of calcium phosphate. In the case of relatively low microwave power of 450 W and Ca/P ratio of 1.57, the mixed calcium phosphate compounds were detected in the synthesized powders. But in the case of running at 550 W and 1.67(Ca/P), the synthesized powder showed the monophase of HAp having two kinds of morphologies. One was a needle shape with 5~15 nm in width and 20~50 nm in length, and the other was a spherical shape of 10~40 nm in diameter.

Key words : Biomaterial, Nanomaterials, Microwave-hydrothermal, Hydroxyapatite

1. 서 론

인산칼슘계 화합물은 Ca/P의 몰 비에 따라 여러 종류의 유도체를 가지고 있다. 그 중 수산화아파타이트(hydroxyapatite, HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6 \cdot (OH)_2$)는 생체 내에 매립되어 주위의 섬유상 피막을 전혀 만들지 않고 주위의 뼈와 직접 접촉하여 강한 화학 결합을 이루는 생체활성 바이오세라믹스이다. 생체친화성과 생체활성 측면에서는 수산화아파타이트가 단연 우수한 재료이나 낮은 파괴 인성과 비강도로 하중과 응력 등이 가해지는 부분에 사용이 제한된다. 생체 경조직의 주성분은 칼슘과 인으로 구성되어 있으며 수산화아파타이트와 유사한 구조를 하고 있어, 이들은 과립상이 뼈 수복 재료나 치밀 소결체를 이용한 인공치근이나 인공이소골 등에 이용되고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 생체활성이 우수한 수산화아파타이트를 고순도로 제조하기는 쉬운 일이 아니다. 기존의 수산화아파타이트 제조방법으로는 산-염기 반응, 건식법, 침적법, 수열법 그리고 졸-겔법 등이 있으나 반응시간이 길고 여러 단계를 거치므로 화학적 오염이 크고 품질이 떨어지며 노동집약적인 방법으로 대량화나 순도가 높은 수산화아파타이트를 얻는

데는 어려움이 있다.⁴⁻⁸⁾

최근 합성 및 전처리 방법이 복잡한 기존 제조법의 단점을 개선하기 위하여 마이크로파 합성법에 관한 연구가 시도되고 있다. 마이크로파는 높은 에너지 전달 효율과 투과성이 있으며 극성을 갖는 분자나 유전성을 갖는 입자를 회전을 일으킬 정도의 에너지를 가진 전자기파다.⁹⁾ 본 실험에 사용된 마이크로파 주파수는 2450 MHz이며 마그네트론 발생장치에서 마이크로파를 발생 시키고 동파관을 통과하여 시료에 마이크로파가 집중된다. 이 때 집중된 마이크로파는 극성분자를 1초에 2450×10^6 번 회전을 시키며 회전에 의해서 각각의 분자들은 충돌과 마찰을 반복하여 마찰열(ohmic heat)을 발생한다. 그러므로 수초 또는 수분 안에 효과적으로 시료를 가열할 수 있고 압력용기를 사용하면 온도와 압력을 효과적으로 가할 수 있는 방법으로 세라믹 합성에 적용이 기대된다. 또한 일반적인 가열방식은 대류 가열이나 전도 가열에 의해서 시료를 가열하므로 시료 내부와 외부간의 열적 편차가 있고 열응력을 갖는 것으로 보고 되고 있으나 마이크로파 가열 방법을 사용하면 내부와 외부에서 동시 가열이 가능하여 위에서 제시한 영향력을 감소시킬 수 있다. 또한 장시간 가열하면 입성장에 의한 조직 조대화 경향을 보이고 있으나 에너지효율이 우수한 마이크로파 가열을 이용하면 이와 같은 영향력을 최소화 할 수 있으므로 작은 입자를 갖는 분말을 합성할 수 있다.¹⁰⁻¹⁴⁾

[†]Corresponding author : Byong-Taek Lee

E-mail : lbt@kongju.ac.kr

Tel : +82-41-850-8677 Fax : +82-41-858-2939

본 연구는 마이크로파-수열 합성법을 이용하여 나노 크기를 갖는 고순도의 수산화아파타이트의 제조에 관한 것으로 출발물질로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 를 사용하여 Ca/P의 몰비와 마이크로파의 출력 변화에 따른 반응수율을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 분말합성

나노 크기의 수산화아파타이트를 합성하기 위해서 마이크로파-수열 합성법을 사용하였다. 출발물질은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 를 사용하여 Ca/P의 몰비(1.17~1.77)와 마이크로파의 출력(250~650 W) 변화에 따른 합성에 미치는 효과와 합성 최적조건을 연구하였다. 사용된 마이크로파 장치는 2450 MHz의 주파수를 발생하는 마이크로파-수열 합성 장치를 사용하였으며 이 장비는 이중 마그네트론에 의해서 최고 1200 W의 출력을 발생한다. 발생하는 출력은 자동으로 제어하여 반응 용기의 온도와 압력을 85~350°C와 200~600 psi로 조절하였다. 반응 용기는 고온 고압에서 견딜 수 있는 PFA(perfluoralkoxy) 용기를 사용하였다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 를 몰 비에 따라 정확하게 칭량하고 용기에 첨가한 후에 5 mL의 탈이온수를 첨가한다.

마이크로파에 의한 합성 정도를 확인하기 위해서 마이크로파의 출력은 250 W, 350 W, 450 W, 550 W, 그리고 650 W로 조절하였다. 합성 과정에 관한 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 1단계는 예열단계, 2단계에서 반응단계이고 3단계는 건조단계이다. 1과 2단계는 승압 상태이고 3단계는 대기압 상태에서 반응이 진행된다. 2단계에서 합성이 완결된 인산칼슘 화합물은 소량의 물과 혼합되어 있어 본 실험에서는 마이크로파 가열법을 사용하여 용기의 뚜껑을 제거한 후에 250 W에서 4분간 마이크로파를 조사, 건조하여 나노 크기의 수산화아파타이트 분말을 합성하였다.

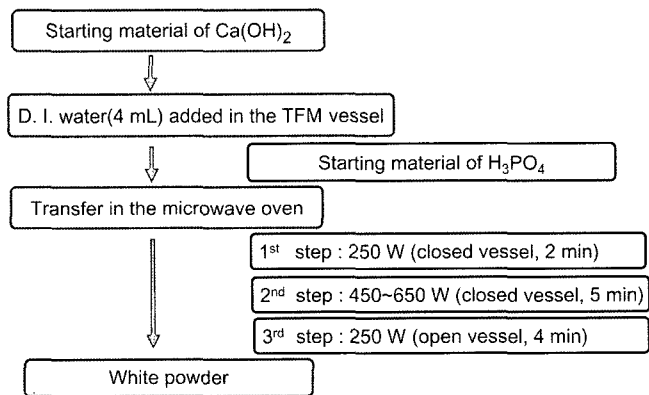


Fig. 1. Schematic diagram of the microwave-hydrothermal method.

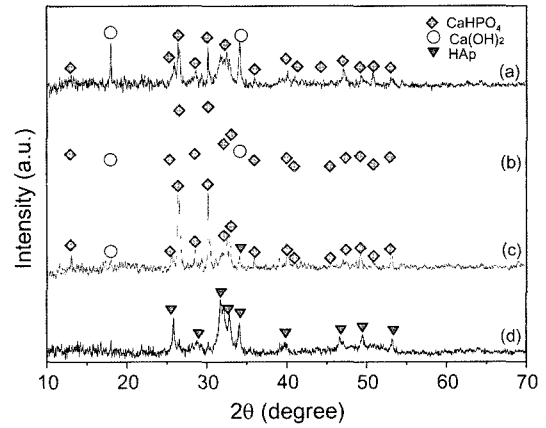


Fig. 2. XRD patterns of synthesized powders depending on the microwave energies; (a) 250 W, (b) 350 W, (c) 450 W, and (d) 550 W.

2.2. 물성평가

합성된 수산화아파타이트 분말의 상 분석은 XRD(Rigaku, D/MAX-250)를 이용하였고 미세조직은 TEM(Jeol-2010)을 이용하여 관찰하였다. TG/DTA는 아르곤 분위기에서 1300°C까지 10°C/min의 가열 속도로 가열하여 상변태를 측정하였다. 합성 분말의 작용기를 분석하기 위해서 KBr 패렛을 만들어 FT-IR spectrometer(Model 580, perkin-elmer)를 측정하였고 Ca, P 및 무기물의 정량 분석은 유도쌍 플라즈마 원자분광분석기(ICP-AES, optima 3000, perkin-elmer)와 유도쌍 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Elan 6000, perkin-elmer)를 이용하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 마이크로파 출력에 따른 수산화아파타이트 합성 분말의 XRD 측정 결과이다. 1단계에서 예열을 위해 250 W에서 2분간 조사 한 후 2단계에서 마이크로파를 250~550 W까지 변화시키며 진행하였다. 2단계에서 250 W, 4분 동안 조사한 후의 XRD 결과를 (a)에 나타냈으며 결정상은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaHPO_4 상이 혼합된 피크를 보여주고 있다. 2단계의 마이크로파 에너지를 350 W(b)와 450 W(c)로 증가하면, CaHPO_4 의 피크가 현저히 증가하는 반면에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 현저히 감소하지만 소량의 HAp 피크가 검출되었다. 그러나 마이크로파 에너지를 550 W로 증가한 경우 (d), 단상의 HAp만이 형성되었으며 CaHPO_4 의 피크는 검출 되지 않았다.

Fig. 3은 Ca/P 몰비가 1.67로 고정하고 마이크로파 출력에 따른 수산화아파타이트 합성 수율을 측정한 결과이다. 250 W인 경우, 출발물질인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 CaHPO_4 가 약 50%씩 혼합되어 있으며 350 W인 경우 CaHPO_4 가 약 87%로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 가 반응하여 중간체인 CaHPO_4 를 형성

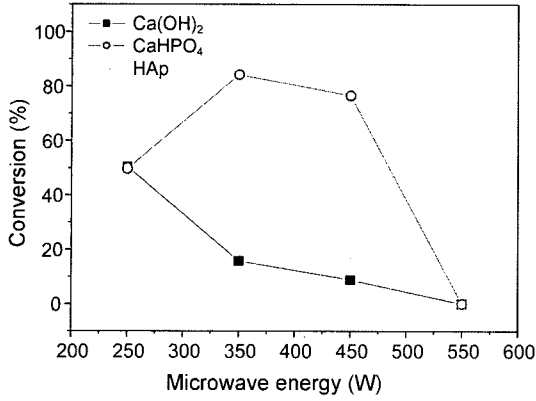


Fig. 3. Synthesis yield of HAp depending on the microwave energy.

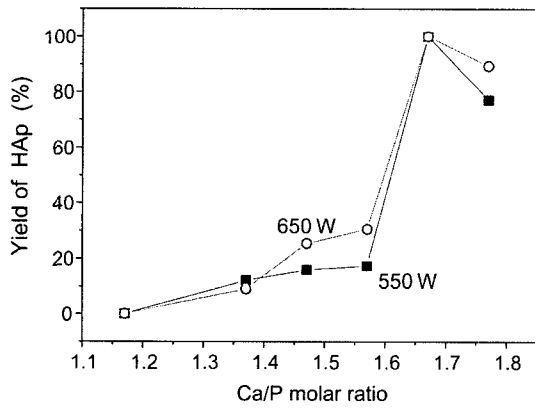
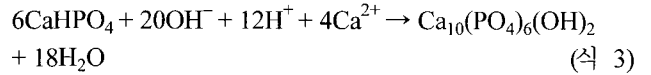
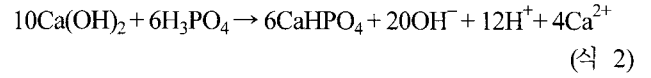
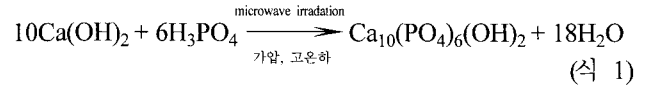


Fig. 4. Synthesis yield of HAp powder depending on the Ca/P molar ratio.

한 결과로 사료된다. 그러나 마이크로파 출력이 450 W인 경우, 수산화아파타이트가 약 15% 형성되고 약 75%의 CaHPO₄와 미반응한 약 10% Ca(OH)₂가 존재하고 있다. 마이크로파 출력이 550 W인 경우, 마이크로파 출력 증가에 따른 반응온도 및 압력 증가에 따라 반응이 촉진되어 수산화아파타이트가 약 100% 합성수율을 보이고 있으며 시작물질과 중간체인 Ca(OH)₂와 CaHPO₄는 검출되지 않았다.

Fig. 4는 Ca/P 몰비에 따른 수산화아파타이트 합성 수율을 측정한 결과이다. Ca/P 몰비는 수산화아파타이트 합성에 매우 중요한 인자로 Ca/P 몰비가 1.57로 수산화아파타이트의 화학양론치인 1.67 보다 낮은 경우에 마이크로파 출력을 650 W 증가하여도 30% 이하의 낮은 합성수율을 보여주고 있다. Ca/P 몰비가 1.67인 경우 550 W와 650 W 모두 약 100%의 합성수율을 보여주고 있으나 1.77로 증가하면 합성수율이 각각 약 75%(550 W)와 약 90%(650 W)으로 낮아진다. 이와 같은 현상은 과량으로 형성된 중간체인 CaHPO₄가 반응하기 위해서는 Ca²⁺, PO₄²⁻, OH⁻ 등의 이온이 필요한지만 외부로부터 공급이 되지 않는 제한적 반응 조건으로 미반응한 CaHPO₄가 존재하는 것

로 사료된다. 이와 같은 결과부터 다음과 같은 반응식을 유추 할 수 있다.



시작물질인 10몰의 Ca(OH)₂와 6몰의 H₃PO₄이 반응하여 수산화아파타이트가 합성되고 소량의 물이 형성된다. 마이크로파를 조사하면 Ca(OH)₂와 H₃PO₄가 반응하여 먼저 중간상인 CaHPO₄를 형성하고 약 300°C, 600 psi 조건에서 용해된 OH⁻, H⁺, Ca²⁺ 이온과 CaHPO₄가 반응하여 수산화아파타이트와 물을 형성하는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 마이크로파-수열합성법에 의해서 합성된 수산화아파타이트의 TG/DTA 측정 결과를 보여주고 있다. TG 곡선의 경우, 전체 측정 온도 범위에서 완만한 기울기를 보이며 특별한 피크는 검출되지 않았고 무게감량은 약 8.5%로 측정되었다. DTA 곡선의 경우, 1150°C까지 수산화아파타이트가 다른 상으로 분해 되지 않고 다른 화합물을 포함하지 않으므로 흡열 및 발열 피크가 측정되지 않았다. 1150°C에서 흡열 피크는 수산화아파타이트가 베타-삼인산칼슘(β-TCP)으로 상전이 되기 때문으로 사료된다. 합성된 수산화아파타이트가 단상임을 좀더 자세히 알아보기 위해서 1100°C에서 1시간 동안 하소한 후 XRD로 분석하였다(Fig. 6). 초기 합성된 (a)수산화아파타이트의 피크의 반가 폭이 크게 나타나고 피크 간의 분해가 완전히 이루어지 않은 경향을 보이고 있으나 1100°C에서 하

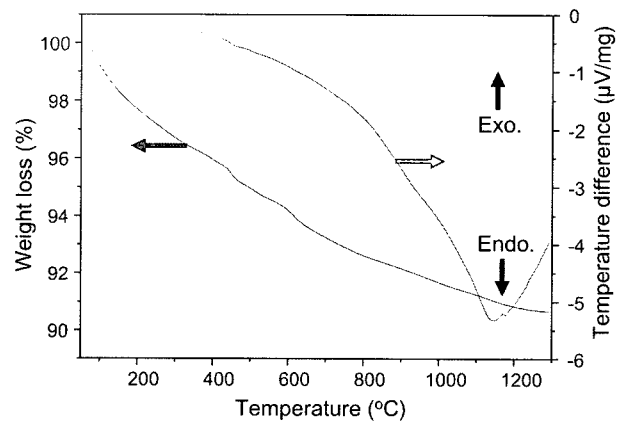


Fig. 5. TG/DTA thermogram of as-received HAp powder synthesized by microwave-hydrothermal method.

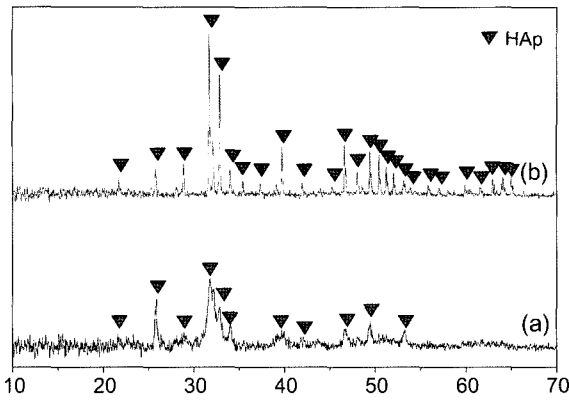


Fig. 6. XRD patterns of HAp powders; (a) as-received and (b) calcined at 1100°C.

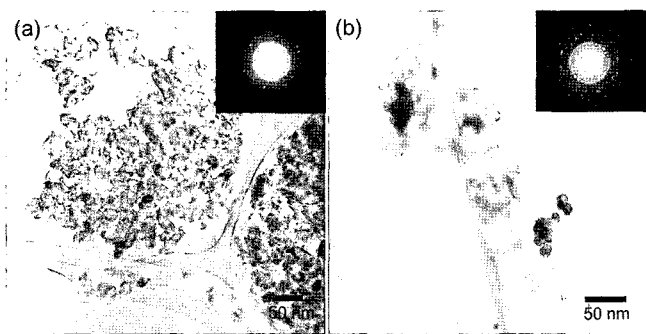


Fig. 7. TEM images of (a) needle shape and (b) spherical shape of as-received HAp powder.

소한 시료의 경우 (b) 피크들이 완전하게 분해 될 뿐만 아니라 강도가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 초기 합성된 분말은 무정형과 결정성이 낮은 상으로 존재되어 있는 것으로 판단된다. 그러나 이들 분말들은 하소 후 XRD 분석결과, 수산화아파타이트 상을 제외하고 다른 어떤 상의 피크도 관찰되지 않아 단상의 수산화아파타이트는 임을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 마이크로파 출력이 550 W이고 Ca/P 몰 비가 1.67 조건에서 합성된 수산화아파타이트 분말의 TEM 사진이다. 합성된 수산화아파타이트는 입자간의 Van der waals 인력에 의해서 서로 응집 현상을 보이고 형태는 침상과 구형구조로 이루어져 있다. 합성된 대부분의 분말은 침상 구조로 관찰되고 4~15 nm 가량의 두께와 20~50 nm 범위의 길이를 갖는다. 소량의 수산화아파타이트는 10~40 nm의 직경을 갖는 구형 구조로 관찰되었다. 이들 결과로부터 마이크로파-수열 합성법은 5~50 nm 이하의 침상 및 구형 구조를 갖는 나노 크기의 수산화아파타이트를 쉽게 합성함을 알 수 있다. 삽입된 전자회절 패턴을 보면 침상구조는 무정형의 수산화아파타이트가 존재하는 diffused ring 패턴을 보이나 구형의 수산화아파타이트는 많은 spot을 함유된 샤프한 ring 패턴을 보이고 있다. 이는 구형의 수

Table 1. Chemical Analysis Determined by ICP-AES and ICP-MS (Unit : ppm)

	Microwave-Hydrothermal Method	Precipitation
Ag	ND	ND
Al	0.22	208.5
As	ND	ND
Au	1.34	1.3
B	ND	92
Ba	5	7.15
Be	ND	ND
Bi	0.003	0.53
Cd	0.007	0.246
Co	0.57	0.65
Cr	0.16	1.081
Cs	0.0005	0.0005
Cu	0.48	83.68
Fe	0.38	112.94
Ga	0.165	0.178
Ge	0.13	0.13
Hg	ND	ND
In	0.0003	0.0003
La	0.005	0.005
Li	0.025	0.027
Mg	7.26	93.4
Mn	3.33	11.45
Mo	0.014	0.02
Na	5.15	6.37
Ni	3.78	4.02
Pb	0.138	0.14
Pd	0.167	0.15
Rb	0.006	0.006
Sb	0.007	0.007
Se	0.016	0.016
Si	ND	ND
Sr	9.95	9.94
Th	ND	ND
Ti	0.032	0.033
Tl	1.5	1.4
U	ND	ND
V	1.87	1.71
Zn	0.13	0.14
Zr	0.009	0.009
Total	41.843	637.23
Impurity (%)	0.004183	0.06373
Purity (%)	99.99582	99.9363

산화아파타이트가 매우 미세한 나노 결정립들로 존재하기 때문이다.

Table 1은 마이크로파-수열합성법과 침전법에 의해서 합성된 수산화아파타이트의 순도를 비교 측정하기 위해서 ICP-AES와 ICP-MS를 이용하여 시료속의 무기물을 측정 한 결과이다. 마이크로파-수열 합성법으로 제조된 나노 크기의 수산화아파타이트는 50 ppm(0.005%) 이하의 불순물을 함유하는 고순도의 합성 분말임을 확인할 수 있었다. 동일한 순도의 출발 물질을 사용하여 침전법으로 합성한 경우, 불순물의 함량이 약 640 ppm(0.064%)으로 20배가량 증가되었다. 이와 같은 결과는 침전법은 pH 조절을 위해 NaOH, 암모니아수 첨가, 분리 과정, 세척과정 등 합성 과정이 복잡하고 오염 가능성이 크기 때문으로 사료된다. 본 연구로부터, 마이크로파-수열합성법은 고순도 및 나노 크기를 갖는 수산화아파타이트를 분리과정이나 정제과정 없이 합성 할 수 있고 총 합성 시간이 약 30분(반응; 7분, 건조; 3분, 냉각; 20분) 가량으로 높은 반응효율을 보였다.

4. 결 론

나노 크기를 갖는 수산화아파타이트는 마이크로파-수열 합성법을 이용하여 성공적으로 합성되었다. 합성된 수산화아파타이트는 반응변수인 마이크로파 출력과 Ca/P 몰비에 강한 의존성을 가지며 Ca/P 몰비가 1.67이고 마이크로파 출력이 550 W일 때 최적의 합성 조건을 보였다. 초기 반응단계에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 H_3PO_4 가 반응하여 중간체인 CaHPO_4 를 생성하고 용해된 이온과 중간체인 CaHPO_4 가 반응하여 최종 물질인 단상의 수산화아파타이트를 얻었다. 합성된 수산화아파타이트 분말은 침상과 구형의 구조를 보였다. 침상 구조는 5~15 nm 가량의 두께와 20~50 nm 범위의 길이를 보이고 소량의 구형 구조는 10~40 nm의 직경을 갖는 것으로 관찰되었다. 마이크로파-수열합성법에 의해 제조된 수산화아파타이트 분말의 순도는 약 99.995%로 침전법에 의한 분말(99.94%)보다 매우 우수한 결과를 얻었다. 그러므로 마이크로파-수열합성법은 고순도 및 극미세 나노 입자의 수산화아파타이트를 제조할 수 있는 유용한 방법이다.

Acknowledgment

본 연구는 과학기술부의 NRL 사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Aryal, K. C. Remant Bahadur N. Dharmaraj, K. W. Kim,

- and H. Y. Kim, "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Using Carbon Nanotubes as a Nano-Matrix," *Scripta Mater.*, **54** [2] 131-35 (2006).
2. A. Morancais, F. Louvet, D. S. Smith, and J. P. Bonnet, "High Porosity SiC Ceramics Prepared via a Process Involving an SHS Stage," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** [12] 1949-56 (2003).
3. M. Fabbri, G. C. Celotti, and A. Ravaglioli, "Granulates Based on Calcium Phosphate with Controlled Morphology and Porosity for Medical Applications: Physico-Chemical Parameters and Production Technique," *Biomaterials*, **15** [6] 474-77 (1994).
4. Z. Amjad, P. G. Koutsoukos, and G. H. Nancollas, "The Crystallization of Hydroxyapatite and Fluorapatite in the Presence of Magnesium Ions," *J. Coll. Inter. Sci.*, **101** [1] 250-56 (1984).
5. X. Lu and Y. Leng, "TEM Study of Calcium Phosphate Precipitation on Bioactive Titanium Surfaces," *Biomaterials*, **25** [10] 1779-86 (2004).
6. K. Zhu, K. Yanagisawa, A. Onda, and K. Kajiyoshi, "Hydrothermal Synthesis and Morphology Variation of Cadmium Hydroxyapatite," *J. Solid State Chem.*, **177** [12] 4379-85 (2004).
7. Y. E. Greish, J. D. Bender, S. Lakshmi, P. W. Brown, H. R. Allcock, and C. T. Laurencin, "Low Temperature Formation of Hydroxyapatite-Poly(Alkyl Oxybenzoate)Phosphazene Composites for Biomedical Applications," *Biomaterials*, **26** [1] 1-9 (2005).
8. F. Chen, Z. C. Wang, and C. J. Lin, "Preparation and Characterization of Nano-Sized Hydroxyapatite Particles and Hydroxyapatite/Chitosan Nano-Composite for Use in Biomedical Materials," *Mater. Lett.*, **57** [4] 858-61 (2002).
9. Y. Fang, D. K. Agrawal, D. M. Roy, and R. Roy, "Fabrication of Transparent Hydroxyapatite Ceramics by Ambient-Pressure Sintering," *Mater. Lett.*, **23** [1-3] 147-51 (1995).
10. Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, and S. K. Date, "Microwave-Hydrothermal Synthesis of Equi-Axed and Submicron-Sized BaTiO_3 Powders," *Mater. Chem. Phys.*, **71** [3] 304-08 (2001).
11. X. Xu, Y. Bao, C. Song, W. Yang, J. Liu, and L. Lin, "Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Hydroxy-sodalite Zeolite Membrane," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **75** [3] 173-81 (2004).
12. H. Yang, C. Huang, X. Li, R. Shi, and K. Zhang, "Luminescent and Photocatalytic Properties of Cadmium Sulfide Nanoparticles Synthesized via Microwave Irradiation," *Mater. Chem. Phys.*, **90** [1] 155-58 (2005).
13. S. B. Deshpande, Y. B. Kholam, S. V. Bhoraskar, S. K. Date, S. R. Sainkar, and H. S. Potdar, "Synthesis and Characterization of Microwave-Hydrothermally Derived $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Powders," *Mater. Lett.*, **59** [2-3] 293-96 (2005).
14. B. Vaidhyanathan and K. J. Rao, "High Microwave Susceptibility of $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Rapid Synthesis of Crystalline and Glassy Phosphates with NASICON-Type Chemistry," *J. Solid State Chem.*, **132** [2] 349-54 (1997).