

Preparation and Structural Analysis of CaO-SiO₂ Gel by Sol-Gel Method

Tae-Hyung Lee, Sujeong Lee**, Yeon Hwang, Ill-Young Kim*, Chikara Ohtsuki*, and Sung-Baek Cho**†

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

*Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan

**Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea

(Received October 5, 2008; Revised October 14, 2008; Accepted October 16, 2008)

졸 겔 법을 이용한 CaO-SiO₂계 겔의 합성 및 구조분석

이태형 · 이수정** · 황 연 · 김일용* · Chikara Ohtsuki* · 조성백**†

서울산업대학교 신소재공학과

*나고야대학 대학원 공학연구과

**한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

(2008년 10월 5일 접수 ; 2008년 10월 14일 수정 ; 2008년 10월 16일 승인)

ABSTRACT

It has been proposed that the CaO-SiO₂ binary system can be good basic composition of bioactive glasses and glass-ceramics. In the present study, various kinds of CaO-SiO₂ gels were prepared by sol-gel method in order to control the microstructure which are related to their dissolution rate, induction period of apatite formation in body environment. Characterization of the gels were done by wet chemical analysis, SEM observation, FT-IR spectroscopy and XRD. The gelation time decreased with CaO content. However, the volume of all the dried gel decreased to 50% of the wet gels irrespective of increasement of CaO content. All the CaO-SiO₂ gels were amorphous and contained a large amount of silanol groups on their surfaces after heat treatment up to 800°C. The interconnected structure of the gel changed to agglomerated spherical powders when Ca content exceed to 20 mol%. Most of the CaO-SiO₂ gel showed amorphous when heat-treated up to 900°C. However, quartz and cristobalite was produced when heat-treated at 1000°C and resultant microstructure of the gel contained microporous structure.

Key words : Sol-gel method, CaO-SiO₂ gel, Silanol group

1. 서 론

Bioglass®의 발견 이후,¹⁾ CaO와 SiO₂를 주성분으로 하는 유리 및 결정화 유리가 생체 뼈와 직접 결합하는 성질 즉 생체활성을 나타내는 것이 밝혀져 각종 인공골 대체재로 사용되어 왔다.²⁻⁶⁾ Kokubo 등은 각종 유리 및 결정화 유리의 생체활성 발현 메커니즘을 규명하기 위해 (Na₂O 혹은 CaO)-SiO₂-P₂O₅ 3성분계의 유리를 용융법에 의해 제조하고 제일 먼저 CaO와 P₂O₅를 함유하는 유리의 생체활성을 조사하였으나 CaO-P₂O₅계 유리는 아파타이트 층을 형성하지 않음을 밝혀내었다. 이에 반해, P₂O₅를 함유하지 않는 Na₂O-CaO-SiO₂계의 유리, CaO-SiO₂계의 유리 그리고 CaO를 함유하지 않는 Na₂O-SiO₂계의 유리는 아파타이트 층을 형성함을 밝혀내었다. 이러한 결과들을 토대로 Ohtsuki 등은⁷⁾ CaO와 SiO₂를 주성분으로 하

는 재료를 체내에 매입하면 재료로부터 칼슘과 실리케이 트 이온을 용출하며, 재료로부터 용출된 칼슘이온은 주위 체액의 아파타이트에 대한 과포화도를 높이고, 재료표면에 형성된 실라놀 기(SiOH)가 아파타이트에 특별히 작은 계면에너지를 제공함으로써 재료표면에서의 아파타이트의 불균일 핵생성이 유도되고, 재료표면에 아파타이트의 핵이 형성되는 것이라고 보고하였다. 이렇게 형성된 핵은 주위의 체액으로부터 칼슘과 인산이온을 섭취하여 자연스럽게 성장하여 균일한 아파타이트 층을 이루게 된다는 것이다. 실제로, 실라놀 기가 아파타이트의 불균일 핵생성을 유도하는 지를 알아보기 위하여 졸-겔법으로 합성한 다공성 실리카 겔을 과포화도가 높은 의사체액 속에 침적하면 그 표면에 아파타이트 층이 형성되었다.^{8,9)} 그러나 SiO₂를 주성분으로 함에도 불구하고 석영과 실리카 유리는 유사체액 속에서 그 표면에 실라놀 기를 형성하지 않아 아파타이트 층을 형성하지 않았다. 한편, 칼슘이온이 과잉으로 존재하는 환경 하에서는 재료표면에 존재하는 실라놀 기의 구조나 종류에 관계없이 그 표면에 아파

†Corresponding author : Sung-Baek Cho

E-mail : sbcho@kigam.re.kr

Tel : +82-42-868-3586 Fax : +82-42-868-3425

Table 1. Starting Compositions for Preparation of Various Kinds of CaO-SiO₂ Gels

| Sample | Component (g) | | | | |
|--------|------------------|-------|--|----------------------|---|
| | H ₂ O | PEG | Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 62% HNO ₃ | TEOS [Si(OCH ₂ CH ₃) ₄] |
| 100S0C | 8.0 | 0.700 | | 0.81 | 6.5100 |
| 95S5C | 7.6 | 0.665 | 0.365 | 0.77 | 6.1845 |
| 90S10C | 7.2 | 0.630 | 0.730 | 0.73 | 5.8590 |
| 85S15C | 6.8 | 0.595 | 1.095 | 0.69 | 5.5335 |
| 80S20C | 6.4 | 0.560 | 1.460 | 0.65 | 5.2080 |
| 75S25C | 6.0 | 0.525 | 1.825 | 0.61 | 4.8825 |
| 70S30C | 5.6 | 0.490 | 2.190 | 0.57 | 4.5570 |

타이트 층이 형성되었다.¹⁰⁾

상기의 사실로부터 주위체액의 아파타이트에 대한 포화도를 높이기 위해 재료로부터 Ca나, Na 등과 같은 이온이 용출되고, 표면에 실라놀기와 같은 관능기(functional groups)가 존재하여 아파타이트에 대해서 특별히 작은 계면에너지를 제공할 수 있도록 재료가 설계된다면 그 재료는 생체활성을 나타낼 수 있을 것임을 알 수 있다. 이러한 환경은 CaO-SiO₂계 유리나 결정화 유리를 체내에 매입하였을 때, 그 표면부근에서 발생하기 쉽다. 따라서 CaO-SiO₂계는 생체활성 재료의 기본 조성으로 가장 유용하다고 판단된다.

한편 현재 임상에 응용되고 있는 생체활성 CaO-SiO₂계 생체활성 유리 및 결정화유리를 제조하기 위해서는 보통 1450°C 이상의 고온에서 용융시키지 않으면 안되며, 더욱이 용융법에 의해 제조한 CaO-SiO₂계 유리는 SiO₂의 함량이 60 wt%를 넘으면 생체활성을 잃어 버려 생체 뼈와 직접 결합할 수 없게 되므로 생체재료로서 사용할 수 없게 된다.^{11,12)} 또한 용융법에 의해 제조한 생체활성 유리 및 결정화유리들은 생체활성을 조절하는 인자로서 조성을 조절하는 방법밖에 없었으며, 기존에 사용되고 있는 생체재료는 대부분이 결정분말을 1450°C 이상의 고온에서 용융하는 방법에 의해 만들어져 왔으나, 본 연구에서는 에너지 절약적인 측면과 재료의 표면 반응성을 조절하기 위하여, 낮은 온도에서 제조가 가능한 졸-겔법을 이용하여 CaO-SiO₂계 생체활성재료를 제조하고 구조분석을 수행하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. CaO-SiO₂ 겔의 합성

Table 1에 나타낸 것과 같은 여러 가지 조성의 CaO-SiO₂ 겔은 Tetraethoxysilane (TEOS; ER, Nacalai, Japan)을 수용액 중에서 가수분해(hydrolysis)시킨 후 중축합(polycondensation)시키는 졸-겔(Sol-Gel)법을 사용하여 합성하였다. 먼저 Ca(NO₃)₂·4H₂O와 폴리에틸렌 글리콜

(M.W.: 10,000, Polyethylene glycol, PEG, Aldrich)을 증류수 속에 용해시킨 후, 이 용액 속에 촉매로서 질산(nitric acid, 62 wt%; Wako, Japan)을 첨가하였다. 상기의 용액을 격렬하게 교반(stirring)시키면서 TEOS를 첨가하고, 용액이 투명할 때까지 교반시킨 후 추가로 5분 동안 교반시켰다. 이 용액을 플라스틱 용기에 옮겨 넣은 후, 뚜껑을 테이프로 밀봉하여 40°C의 오븐 속에 넣어 습윤겔(wet gel)을 만든 후, 계속해서 18시간 동안 40°C의 오븐 속에서 aging 시켰다. 이렇게 하여 얻어진 습윤겔을 1 mol/dm³ 질산용액으로 6시간 동안 세척하여 겔 속의 수용성 PEG를 제거하였다. 이 때 질산 용액은 2시간마다 교환하였다.

질산 용액으로 세척한 습윤 겔을 40°C 오븐 속에서 6일간 건조한 다음, 실리콘이트 발열체를 사용하는 전기로(Lindberg/Blue, 808-847, SPX Corporation, USA)를 이용하여 열처리를 행하였다. 이때의 승온속도는 100°C/h로 600°C까지 올려 2시간 동안 유지시켜 열처리를 행한 후, 로냉하여 전기로의 온도가 상온에 도달한 다음 시료를 전기로에서 꺼내어 데시케이터 속에 보관하였다.

2.2. CaO-SiO₂ 겔의 특성 평가

먼저 제조한 CaO-SiO₂ 겔의 화학분석을 위하여, 건조 후 600°C에서 열처리한 시료를 agate mortar로 미분쇄하여 powder로 만든 후, 습식화학분석 방법에 의하여 정량

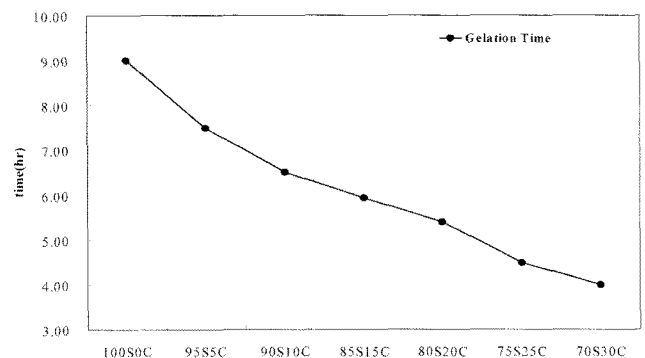


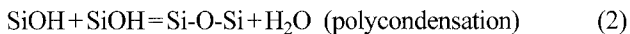
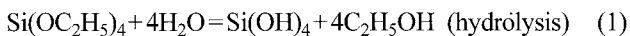
Fig. 1. Changes in the gelation time of various CaO-SiO₂ gels.

분석을 행하였다. 건조한 CaO-SiO₂ 겔과 600°C, 700°C, 800°C, 900°C 및 1000°C에서 각각 열처리한 CaO-SiO₂ 겔의 파단면을 Au-Pd로 증착시킨 후, 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM: XL 30S FEG, Philips, Netherlands)으로 관찰하여 미세구조(microstructure)를 살펴보았다. 또한 결정성 확인을 위하여 X선 회절(X-ray diffraction: XRD, X-Pert MPD, Philips, Netherlands) 분석을 수행하였고, 열처리한 겔의 실라놀 기(silanol groups, SiOH)의 분석은 푸리에 변환 적외선(Fourier transformed infrared, FT-IR) 확산 반사 분광 분석법(diffusive reflection spectroscopy, FTS375C, Bio-Rad, U. S. A)으로 측정하였다. FT-IR 확산 반사 분광분석법을 사용한 경우 S/N 비를 높이기 위하여 시료를 agate mortar로 분쇄한 후 시료와 KBr의 비가 1:100이 되도록 잘 섞은 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 건조 겔의 특성

일반적으로 Tetraethoxysilane(Si(OC₂H₅)₄, TEOS)을 산(acid)을 촉매(catalyst)로 하는 수용액 중에 넣으면 (1)식에 나타낸 것처럼 가수분해되어 Si(OH)₄가 되며, 여기서 각각의 SiOH가 시간 경과와 함께 다시 식 (2)에 나타낸 것처럼 중축합(polycondensation) 반응을 하여 Si-O-Si로 이루어지는 network을 형성하게 된다.¹³⁾ 따라서 이 network가 계속 형성되면 겔화(gelation)가 일어나게 되며, 그 결과 고체의 습윤 겔이 형성되며 반응 부산물로서 에탄올(C₂H₅OH)과 물(H₂O)이 형성된다. 이 습윤 겔을 균열이 생기지 않도록 건조속도를 조절하며 에탄올과 물을 증발시키고, 열처리를 하면 소정의 물리화학적, 기계적 특성을 지니는 겔을 얻을 수 있게 된다.



전술한 Table 1에 나타낸 바와 같이 여러 가지 조성물 가지는 CaO-SiO₂ 겔은 상기 식 (1) 및 (2)의 과정을 통해 반응 초기에는 투명한 수용액 상태였으나 시간 경과와 함께 불투명한 겔이 됨을 알 수 있었다. 투명한 수용액의 유동성이 없어지는 시점을 겔화가 이루어진 시점으로 보고 CaO-SiO₂ 겔의 겔화에 필요한 시간을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 결과로부터 순수한 SiO₂로 이루어진 100S0C는 겔화에 약 9시간이 필요하지만 CaO의 양이 증가함에 따라 겔화시간도 짧아져 70S30C인 경우에는 약 4시간에 겔화가 이루어짐을 알 수 있었다.

촉매가 함유된 수용액 중에서 TEOS의 가수분해에 이은 중축합에 의해 얻어진 습윤겔은 모두 균열이 없는 bulk 형태의 습윤 겔을 얻을 수 있었다. 그러나 겔화 후 aging 과

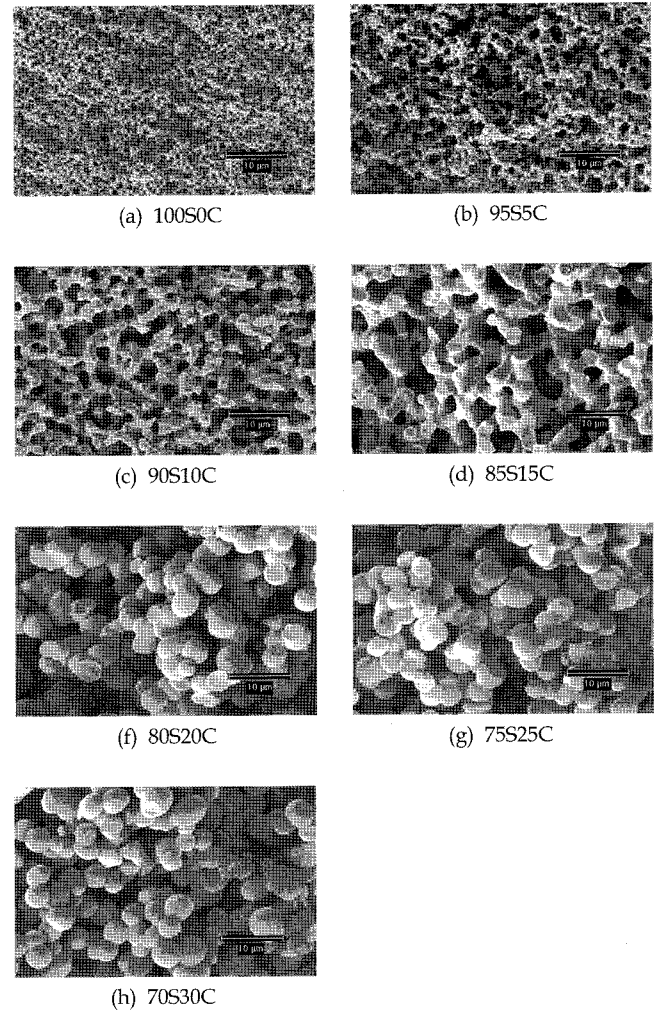


Fig. 2. SEM photographs of fractured surfaces of Sol-Gel derived CaO-SiO₂ gels heat-treated at 900°C.

정을 거쳐 얻어진 습윤 겔은 겔화 및 습윤 겔의 건조에 의한 체적감소를 가져옴을 알 수 있었다. 조성변화에 따른 습윤 겔의 체적과 이 습윤 겔을 40°C에서 6일간 건조한 후의 체적을 Table 2에 종합하여 나타내었다. 체적변화를 종합한 Table 2의 결과를 보면 100S0C 겔인 경우 약 31.53 cm³ 정도였던 습윤겔의 체적이 CaO의 양이 증가할수록 작아져 85S15C 겔인 경우에는 25.36 cm³로 작아짐을

Table 2. Changes in the Volume of the Wet & Dry Gels

| Sample | wet gel (cm ³) | dry gel (cm ³) | rate (%) |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------|
| 100S0C | 31.53 | 14.98 | 47.51 |
| 95S5C | 28.68 | 13.64 | 47.56 |
| 90S10C | 27.31 | 13.30 | 48.71 |
| 85S15C | 25.36 | 13.03 | 51.39 |
| 80S20C | 27.42 | 13.93 | 50.81 |
| 75S25C | 25.70 | 13.10 | 50.95 |
| 70S30C | 24.87 | 12.49 | 50.20 |

Table 3. Comparison of Chemical Composition for Various CaO-SiO₂ Gels

| | CaO | | | | | SiO ₂ | | | | |
|--------|--------------|---------|---------------|------------------|---------------|------------------|---------|---------------|------------------|---------------|
| | Acid washing | | | Non acid washing | | Acid washing | | | Non acid washing | |
| | input | product | product/input | product | product/input | input | product | product/input | product | product/input |
| 95S5C | 5.00 | 1.22 | 24.40 | 2.97 | 59.40 | 95.00 | 98.78 | 103.98 | 97.03 | 102.14 |
| 90S10C | 10.00 | 1.79 | 17.90 | 5.92 | 59.20 | 90.00 | 98.21 | 109.12 | 94.08 | 104.53 |
| 85S15C | 15.00 | 2.90 | 19.33 | 9.97 | 66.47 | 85.00 | 97.10 | 114.24 | 90.03 | 105.92 |
| 80S20C | 20.00 | 3.46 | 17.30 | 13.15 | 65.75 | 80.00 | 96.54 | 120.68 | 86.85 | 108.56 |
| 75S25C | 25.00 | 6.92 | 27.68 | 16.57 | 66.28 | 75.00 | 93.08 | 124.11 | 83.43 | 111.24 |
| 70S30C | 30.00 | 8.21 | 27.37 | 20.92 | 69.73 | 70.00 | 91.79 | 131.13 | 79.08 | 112.97 |

알 수 있었다.

그러나 CaO의 양이 이보다 많아져 20 mol%를 넣은 80S20C 겔인 경우에는 오히려 85S15C 겔보다 체적이 약간 증가되어 27.42 cm³로 되었다가 CaO의 양이 증가함에 따라 다시 습윤 겔 및 건조 겔의 체적이 작아지고 있음을 알 수 있었다. 이처럼 감소하던 습윤 겔의 체적이 80S20C 겔에서 다시 증가하였다가 감소하게 되는 경향은 겔의 미세 구조와 관련이 있는 것으로 생각된다. 또한 대부분의 조성에서 습윤 겔과 건조 겔의 체적 차이는 약 50%정도의 변화를 나타내고 있음을 Table 2의 결과로부터 알 수 있었다. 이로써 일정한 조건하에서 습윤 겔을 건조하였을 때 나타나는 체적의 변화는 Ca양과 무관하게 약 50% 내외임을 알 수 있었다.

또한 산세척한 겔과 산세척을 하지 않고 건조하여 600°C에서 열처리한 겔에 대하여 겔 합성 시 실제 투입한 CaO와 SiO₂의 함량(input)과, 각종 겔을 습식화학분석을 이용하여 실제로 측정된 CaO와 SiO₂의 함량(product)을 비교한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3의 결과를 살펴보면 산세척을 하지 않은 경우나 산세척을 하고 건조 및 열처리를 행한 경우 모두 최초로 넣었던 CaO의 양보다도 훨씬 적은 양의 CaO양이 검출되며, 전자의 경우보다 후자의 경우가 Ca(product)/Ca(input)의 비가 훨씬 작아짐을 알 수 있다.

Table 3의 결과에 나타난 것처럼 Ca이온의 비가 작아지는 이유는, 산처리를 하지 않고 건조 및 열처리를 한 경우는 일부 CaO가 siloxane(Si-O-Si)의 network에 충분히 침입하지 못하고 물(H₂O)속에 미반응 Ca이온으로 남거나, 혹은 겔 골격구조 속에 있던 Ca이온이 상기 식 (1)의 가수분해 과정에서 발생하는 에탄올(C₂H₅OH) 또는 물속에 용해되어 회수되기 때문으로 사료된다. 또한 산세척을 하고 건조하여 열처리 한 시료인 경우는 이에 더하여 산세척 과정 중 polymer인 PEG를 1N-HNO₃ 용액으로 세척하는 과정에서 일부 PEG와 함께 질산 용액 속에 계속해서 용출되어 나오기 때문에 산세척을 하지 않은 경우보다 겔 골격구조 속에 남아 있는 Ca이온의 양이 적어진 것으로 사료된다. 따라서 CaO-SiO₂계 겔을 원하는 조성으로 맞

추기 위해서는 계산된 CaO의 양보다 과잉의 CaO를 첨가해야 할 것으로 사료된다.

3.2. 열처리에 따른 특성

조성변화에 따른 미세구조의 변화를 살펴보기 위하여 Table 1에 나타낸 여러 가지 조성의 CaO-SiO₂ 습윤겔을

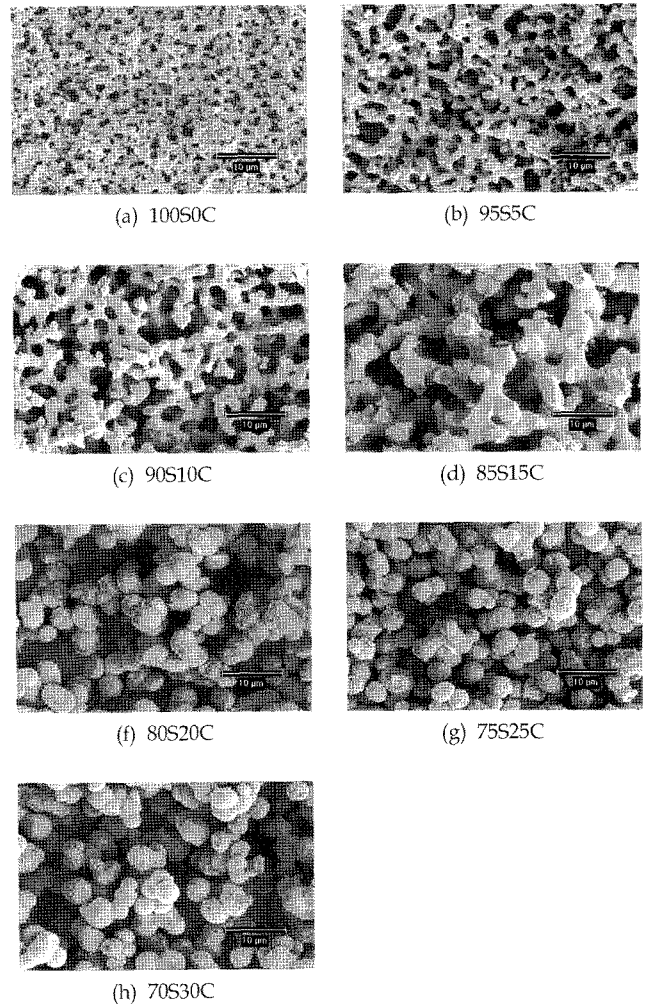


Fig. 3. SEM photographs of fractured surfaces of Sol-Gel derived CaO-SiO₂ gels heat-treated at 1000°C.

건조한 후 900°C와 1000°C에서 2시간 동안 열처리한 후에 얻어진 겔 파단면의 SEM 사진을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 Fig 2의 (a)로부터 순수한 SiO₂로 이루어진 100S0C 겔은 약 2 μm 정도의 연속된 기공을 갖는 다공성 구조임을 알 수 있었다. 이 구조는 TEOS를 가수분해시켜 중축합 시키는 과정에서 수용성 polymer인 PEG를 수용액 중에 첨가함으로써 Si rich phase와 polymer rich phase를 공존시키는 이른바 spinodal decomposition 반응을 이용하여 얻어진 결과이다.

즉, 습윤겔의 상태에서는 Si rich phase와 polymer rich phase가 공존한 상태로 freeze되었지만 겔의 제작과정에서 1N-HNO₃ 용액으로 6시간 세척함에 따라 polymer rich phase를 구성하였던 수용성 polymer인 PEG가 녹아 나오게 되어 PEG가 존재하였던 부분이 2 μm 정도의 크기를 갖는 pore로 되고, Si rich phase는 겔화(gelation)가 진행됨에 따라 식 (2)에 나타낸 것과 같은 반응에 의하여 겔의 골격구조를 형성하게 되어 열처리 후에도 다공성 구조를 유지하게 된 것이다.

이 골격구조는 15 mol%까지 CaO의 양을 증가시켜도 유지되었으나, 기공의 크기는 CaO의 양이 증가함에 따라 약간씩 커지고 있음을 알 수 있었다. 이 사실들로부터 기공의 크기는 조성에 의존하고 있다는 것을 알 수 있었다. 한편 20 mol% 이상의 CaO를 첨가하면 골격구조가 붕괴되고 구상의 입자들이 응집한 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이는 network former인 SiO₂가 3차원적인 결합을 이루기 위해 사용되었던 bridging oxygen이 network modifier인 CaO의 양이 증가함에 따라 non-bridging oxygen이 증가하여 Si-O-Si의 결합구조가 절단됨으로써 골격구조를 잃어버리게 되고, 결과적으로 bulk 보다는 구형의 입자를 이루기 때문인 것으로 사료된다. 또한 열처리 온도에 따라서는 모든 온도에서 조직의 형태상의 변화는 없었다. 그러나 1000°C에서 열처리한 결과는 조직 내 미세 기공이 생긴 것을 알 수 있다.

Fig. 4와 Fig. 5에 여러 종류의 CaO-SiO₂ 겔을 합성하여 900°C와 1000°C로 열처리한 시료의 분말 X선 회절 패턴을 각각 나타내었다. Fig. 4의 분말 X선 회절 패턴으로부터 CaO양을 변화시켜도 900°C까지는 모두 비정질(amorphous)의 겔임을 알 수 있다. 그러나 여러 종류의 CaO-SiO₂ 겔을 1000°C에서 열처리하면, CaO의 함량에 따라 생성되는 결정상의 종류가 달라짐을 Fig. 5의 결과에서 알 수 있었다. 즉 순수한 SiO₂인 100S0C 겔 및 CaO의 양을 15 mol% 까지 증가시켜 제조한 85S15C 겔은 1000°C에서 열처리하여도 비정질임을 알 수 있으나, 80S20C에서는 저온형인 quartz가 생성되며 CaO의 양을 더욱 증가시키면 quartz는 물론 고온형의 cristobalite가 생성되기 시작하여 CaO의 양이 많아질수록 quartz보다 cristobalite의 양이 더 많아짐을 알 수 있었다.

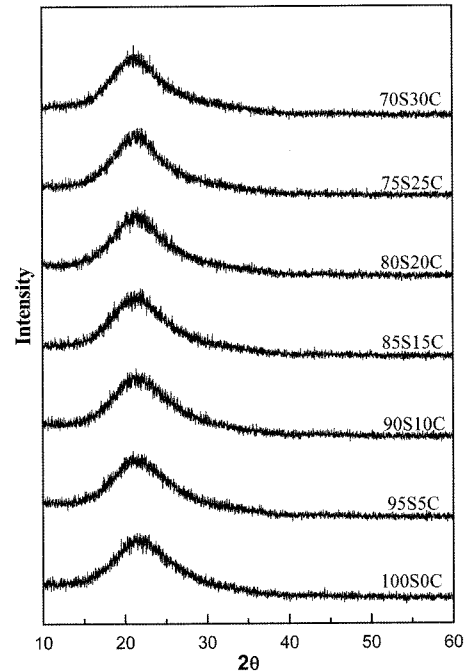


Fig. 4. Powder X-ray diffraction patterns of various kinds of the CaO-SiO₂ gels heat-treated at 900°C.

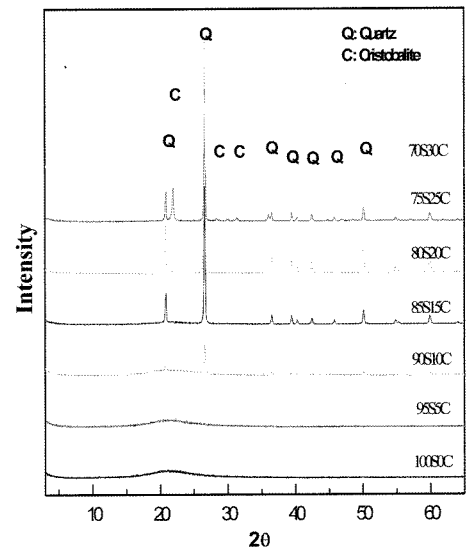


Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of various kinds of the CaO-SiO₂ gels heat-treated at 1000°C.

또한 Fig. 6은 FT-IR 확산 반사 스펙트럼분석 결과이다. 먼저 Fig. 6(a)의 600°C 열처리 결과의 FT-IR 확산 반사 스펙트럼에 나타난 470과 810 cm⁻¹ IR peaks는 Si-O-Si bending vibration에 의한 peak이며, 1100 cm⁻¹의 peak는 Si-O stretching vibration에 기인한 peak 그리고 960 cm⁻¹의 peak는 Si-OH stretching vibration에 의한 것이다.¹⁴⁾ 실라놀 기(Silanol group, SiOH)는 CaO-SiO₂ 계 생체재료가 생체환경 하에서 표면의 아파타이트 형성을 유도하는

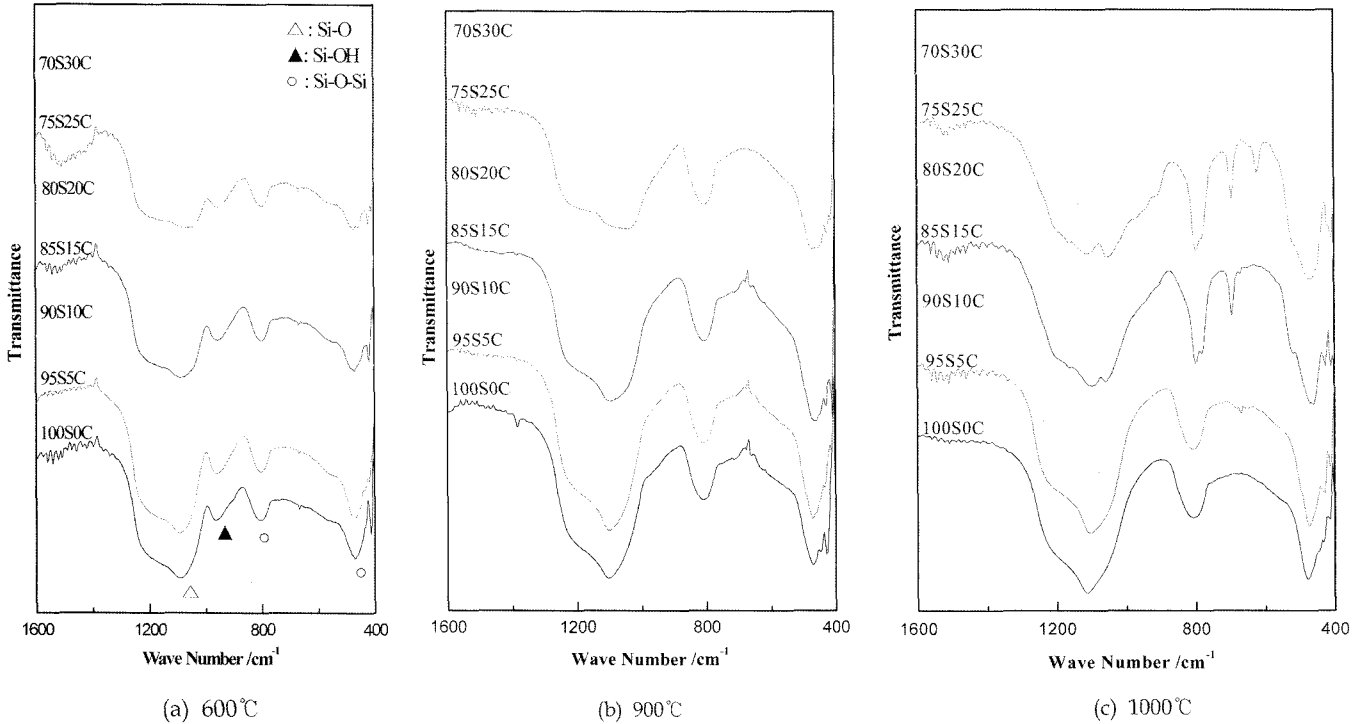


Fig. 6. FT-IR diffusive reflection spectra of various kinds of the CaO-SiO₂ gels heat-treated at various temperatures.

가장 중요한 인자로 알려져 있다. 따라서 열처리한 CaO-SiO₂ 겔에 대하여 FT-IR 확산 반사법에 의해 실라놀기를 분석한 Fig. 6(a)로부터 CaO양의 변화에 의해서는 Si-OH stretching vibration에 의한 peak의 강도가 거의 변함이 없는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)에 각종 CaO-SiO₂ 겔을 900°C와 1000°C에서 열처리한 시료의 FT-IR 확산 반사 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 6(a)와 마찬가지로 470과 810 cm⁻¹에서 볼 수 있는 IR peaks는 Si-O-Si bending vibration에 의한 peak이며, 1100 cm⁻¹의 peak는 Si-O stretching vibration에 기인한 peak 그리고 960 cm⁻¹의 peak는 Si-OH stretching vibration에 의한 것이다. Fig. 6(b) 및 Fig. 6(c)로부터 Ca의 양이 증가함에 따라 Si-O stretching vibration에 기인한 peak와 Si-OH stretching vibration에 의한 peak의 구별이 뚜렷해지지 않고 그 intensity도 작아지게 되는데, 이는 Ca를 첨가함에 따라 새로운 Ca-O peak가 1200~1300 cm⁻¹ 부근에서 새로이 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

한편, 900°C 및 1000°C에서 열처리한 겔들은 960 cm⁻¹ 부근의 Si-OH stretching vibration의 intensity가 거의 존재하지 않음을 볼 수 있었는데, 이는 열처리 온도가 높을수록 실라놀기(Silanol group, SiOH)의 양이 점점 감소하며 900°C에서 열처리한 CaO-SiO₂ 겔에는 실라놀기가 거의 존재하지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 고온에서 열처리가 진행됨에 따라



의 반응이 진행된 결과로 겔 표면의 SiOH가 없어지기 때문이다. Fig. 6(b) 및 Fig. 6(c)의 FT-IR 확산 반사 스펙트럼에 나타난 470과 810 cm⁻¹ IR peaks는 상기 식 (3)의 결과로 인해 형성된 Si-O-Si bending vibration에 의한 peak이며, 1100 cm⁻¹의 peak는 Si-O stretching vibration에 기인한 peak로 상대적으로 강도가 커져 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 여러 종류의 CaO-SiO₂ 겔을 합성하고 특성평가를 수행한 결과, CaO의 양의 증가에 따라 겔화 시간이 짧아지고, 연속된 기공을 갖는 다공성 구조로부터 구상의 입자들이 응집되어 있는 형태를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 CaO-SiO₂ 겔을 900°C까지 열처리하면 비정질로 존재하나, 1000°C로 열처리한 겔은 quartz와 cristobalite의 결정상을 갖는 결정질 상태로 변함을 알 수 있었다. 아울러 졸-겔법에 의해 합성한 CaO-SiO₂ 겔 중의 CaO 함량은 초기 투입한 양보다 적으므로 정확한 조성의 CaO-SiO₂ 겔을 합성하기 위해서는 초기 첨가량과 합성 후 겔 속에 존재하는 양을 정확하게 평가하여야 할 것으로 사료되었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국지질자원연구원 일반사업인 ‘광물자원으

로부터 나노소재의 원료물질 제조기술 개발'과제의 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen, and T. K. Greenlee, "Bonding Mechanism at Interface of Ceramic Prosthetic Materials," *J. Biomed. Res. Sym.*, **2**, 117-41 (1971).
2. H. Bromer, E. Pfeil, and H. H. Kas, "Glass-ceramic material," *German Patent No. 2*, **326** 100 (1973).
3. U. M. Gross, C. Muller-Mai, and C. Voigt, "Ceravatal[®] Bioactive Ceramics," pp. 105-124 in *An Introduction to Bioceramics*, ed. by L. L. Hench and J. Wilson, World Sci., Singapore, 1993.
4. R. Reck, S. Storkel, and A. Meyer, "Bioactive Glass-ceramics in Middle Ear Surgery; An 8-year Review," pp. 100-06, in *bioceramics; Material Characteristics Versus in vivo Behavior*, ed. by P. Ducheyne and J. E. Lemons, Annals of New York, 1988.
5. G. E. Merwin, "Review of Bioactive Materials for Otologic and Maxillofacial Application," pp. 323-28, in *Handbook of Bioactive Ceramics, Vol. 1, Bioactive Glasses and Glass-ceramics*, ed. by T. Yamamuro, L. L. Hench and J. Wilson, CRC Press, Boca Raton, 1990.
6. T. Nakamura, T. Yamamuro, S. Higashi, T. Kokubo, and S. Ito, "A New Glass-Ceramic for Bone Replacement ; Evaluation of Its Bonding to Bone Tissue," *J. Biomed. Mater. Res.*, **19** 662-69 (1985).
7. C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Takatsuka, and T. Yamamuro, "Mechanism of Apatite Formation on CaO-SiO₂-P₂O₅ Glasses in a Simulated Body Fluid," *J. Non-Cryst. Solids*, **143** 84-92 (1992).
8. S. B. Cho, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, C. Ohtsuki, T. Nakamura, T. Kitsugi, and T. Yamamura, "Dependence of Apatite Formation on Silica Gel on Its Structure : Effect of Heat Treatment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** 1769-74 (1995).
9. S. B. Cho, K. Nakanishi, T. Kokubo, N. Soga, C. Ohtsuki, and T. Nakamura, "Apatite Formation on Silica Gel in Simulated Body Fluid : Its Dependence on Structures of Silica gels Prepared in Different Media.," *J. Biomed. Mater. Res.(Appl. Biomaterial)*, **33** 145-51 (1996).
10. S. B. Cho, F. Miyaji, T. Kokubo, K. Nakanishi, N. Soga, and T. Nakamura, "Apatite Formation on Various Silica Gels in a Simulated Body Fluid Containing Excessive Calcium Ion," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **104** 399-404 (1994).
11. T. Kokubo, "Bioactive Glass Ceramics : Properties and Applications," *Biomaterials*, **12** 75-87 (1991).
12. C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Takatsuka, and T. Yamamuro, "Compositional Dependence of Bioactivity of Glass in the System CaO-SiO₂-P₂O₅ : Its *in vitro* Evaluation," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99** 1-6 (1991).
13. L. L. Hench and J. West, "The Sol-Gel Process," *Chem. Rev.*, **91** 33-5 (1990).
14. G. Orcel, J. Phalippou, and L. L. Hench, "Structural Changes of Silica Xerogels During Low Temperature Dehydration," *J. Non-Cryst. Solids*, **88** 114-30 (1986).