

용액의 산도 및 용매의 종류에 따른 수산화인회석의 형태 변화 연구

김영용 · 권기영[†]

경상대학교 화학과, 경상대학교 기초과학연구소
(2016년 6월 15일 접수, 2016년 7월 18일 심사, 2016년 8월 5일 채택)

Dependence of the Morphology of Hydroxyapatite on pH and Solvent Species

Youngyong Kim and Ki-Young Kwon[†]

Department of Chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 52828 South Korea
(Received June 15, 2016; Revised July 18, 2016; Accepted August 5, 2016)

초 록

본 연구에서는 용매열합성법을 이용하여 용액의 서로 다른 pH와 용매 조건에서 4종의 수산화인회석을 합성하였다. 합성된 샘플의 결정성과 형태를 X-선 회절 분석과, 투과전자현미경을 통하여 분석하였다. 4종의 수산화인회석은 pH와 용매 조건에 관계없이 거의 유사한 형태의 XRD 패턴을 보여 주었다. 그러나 형태는 순수한 물을 용매를 사용하였을 경우 염기 조건에서 합성한 수산화인회석이 [001] 방향으로 결정이 성장한 형태를 보였으며, 또한 순수한 물에 메탄올과 에탄올이 첨가한 조건에서 합성한 수산화인회석은 [001] 방향으로 더욱더 결정이 성장한 형태를 보였다.

Abstract

Four different hydroxyapatites (HAP) were prepared by a solvothermal method under different pHs and solvent species. The synthesized hydroxyapatites were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Four HAPs exhibited similar XRD patterns regardless of synthetic conditions. However, the morphology of hydroxyapatites was dependent of pH and solvent species under synthetic condition. The HAP prepared in pH 12 showed an elongated shape along the [001] direction compared to that prepared in pH 8. Also, the morphology of the HAPs synthesized in the presence of methanol and ethanol exhibited the more elongated hexagonal rod shape along the [001] direction with the high aspect ratio.

Keywords: hydroxyapatite, morphology, solvothermal method

1. 서 론

수산화인회석(hydroxyapatite)은 주로 칼슘과 인산염으로 이루어진 염으로 사람의 몸을 이루는 뼈와 에나멜(enamel)의 무기물 주성분으로 잘 알려져 있다[1-3]. 이러한 인체에 무해하고, 생체적합성 특성 때문에 수산화인회석은 골대체재, 임플란트 재료, 약물전달체로 활발히 연구가 진행되어 왔으며, 뼈와 이빨의 모델 화합물로 간주되어져 왔다[4-6]. 그러므로 다양한 합성법이 개발되었는데, 일반적으로 결정의 크기가 크고, 결정성이 높은 수산화인회석 합성을 위해서는 고열에서 용융합성법이 주로 이용되었는데, 보통의 경우 K_2SO_4 를 용융염으로 이용하여 1000 °C 내외의 고열에서 가열 후 천천히 식혀주는 과정으로 구성된다. 이러한 용융합성법을 이용하면 수십 마이크로미터 크기의 수산화인회석의 합성이 가능하다고 보고되었다[7,8]. 최근에는 약물전달이나, 촉매활성이 있는 지지체 이용을 위해서는 표면적이 넓

은 나노미터 크기가 요구되어 지는데, 이러한 목적으로는 수열합성법이 주로 사용되었다[9-11]. 특히 이러한 수열합성법을 이용할 경우, 합성조건에서 용액의 pH에 따라 다른 종류의 결정체가 합성되는데, 일반적으로 산성조건에서는 인산팔칼슘(octacalcium phosphate)이 그리고 염기성 조건에서는 수산화인회석이 합성된다고 알려져 있다[12,13]. 합성법에 관계없이 수산화인회석의 가장 안정한 형태는 [001] 방향으로 결정이 성장한 육각기둥 모양을 가지며, 대부분 (100) 결정면에 의해서 둘러싸여져 있다. Figure 1에 수산화인회석의 결정학적 방향(crystallographic direction)과 면(surface)에 대한 모형과 용융합성법으로 합성한 수산화인회석의 SEM 이미지를 나타내었다. 최근에 높은 농도의 NaOH (20 M) 수용액 상에서는 (001) 결정면을 포함하는 수산화인회석이 합성된다는 것이 보고되었다[14].

본 단신에서는 수열합성법 및 용매열합성법을 이용하여 서로 다른 용매 조건에서 4종의 수산화인회석을 합성하였다. 그리고 합성조건에 따른 수산화인회석의 형태 변화를 관찰하였는데, 특히 에탄올이 첨가된 수산화인회석의 경우 상대적으로 [001] 방향으로 결정이 성장하여, 매우 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지는 형태임을 확인하였다.

[†] Corresponding Author: Gyeongsang National University,
Department of Chemistry and RINS, Jinju 52828, South Korea
Tel: +82-55-772-1493 e-mail: kykwon@gnu.ac.kr

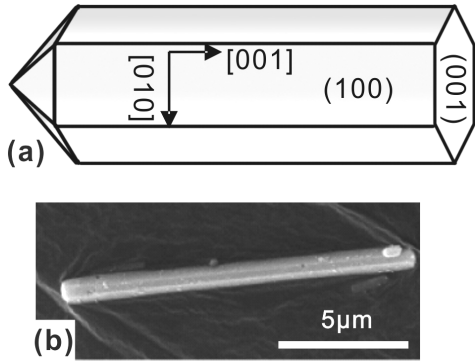


Figure 1. (a) Model of HAP, Crystallographic axes and surfaces are represented. (b) SEM image of HAP prepared by a molten salt synthetic method.

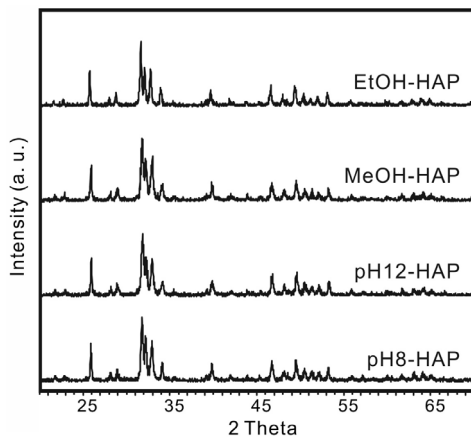


Figure 2. XRD patterns of the prepared pH8-HAP, pH12-HAP, MeOH-HAP and EtOH-HAP.

2. 실험

수열합성법을 이용한 수산화인회석의 합성은 다음과 같은 절차를 따른다. 50 mL 증류수에 50 mmol의 calcium nitrate 용액에 70 mL 증류수에 30 mmol의 sodium phosphate dibasic이 녹아있는 용액을 교반하면서 천천히 적하한다. 이 혼합 용액에 NH_4OH 용액을 교반하면서 천천히 적하하면서 pH를 각각 8, 12로 맞춘다. 그리고 용액을 오토클레이브(autoclave) 내부의 테프론 용기(Teflon vessel)에 혼합액을 넣고 밀봉시킨 후, 전기로 내부에서 200 °C, 24 h 동안 가열하였다. 가열이 종료되고 실온에서 오토클레이브를 냉각시킨 후, 50 mL 원심분리기 용 튜브(conical tube 50150, SPL)에 혼합액을 넣고 원심 분리기(4500 rpm, 3 min)를 이용하여 증류수로 3번 세척하였다. 원심 분리를 통하여 얻어진 침전물을 진공 상에서 하루 동안 건조시켰다. 이와 같은 과정으로 생성된 샘플들을 pH8-HAP와 pH12-HAP로 각각 명명하였다. 그리고 용매열합성법으로도 두 가지 수산화인회석을 추가로 합성하였는데, 이 경우 용액의 pH 12 조건에서 테프론 용기 밀봉 전 메탄올과 에탄올을 각각 5 mL 첨가하였으며 그 이후의 실험조건은 수열합성법과 동일하게 진행하였고 이때 얻어진 샘플을 MeOH-HAP와 EtOH-HAP로 각각 명명하였다. 반응 후 얻어진 모든 고체 샘플들은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Cu K α 0.15406 nm, Bruker, D8)을 통하여 결정성을 측정하였으며, 샘플들의 형상을 파악하기 위하여 투과형 전자 현미경(TEM, Jeol 200 kV JEM-2010)을 사용하였다.

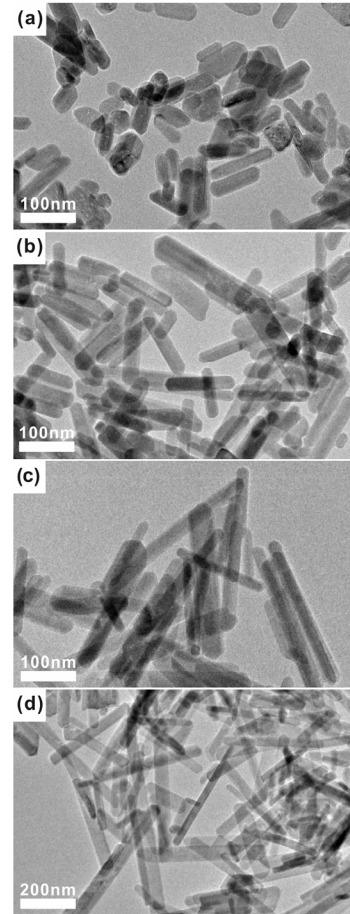


Figure 3. TEM images of pH8-HAP (a), pH12-HAP (b), MeOH-HAP (c) and EtOH-HAP (d).

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 오토클레이브를 이용하여 수열합성법 및 용매열합성법을 통하여 합성된 수산화인회석의 XRD 회절 패턴을 분석한 그림이다. 첨가한 염기의 양과 첨가한 메탄올과 에탄올의 존재 유무에 관계없이 모든 샘플들이 수산화인회석($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, JCPDS # 09-0432)임을 확인하였다. 예를 들어 2 theta 값이 26°와 32° 부분에 수산화인회석의 전형적인 결정면 (002)와 (211) 회절패턴이 관찰되었다. 일반적으로 산성조건에서 합성되는 monetite (CaHPO_4)나 octacalcium phosphate, ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)가 존재하지 않는 것을 확인하였다[15]. 그리고 용매열합성법에서 불순물로 주로 합성되는 tricalcium phosphate, ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 또한 생성되지 않고, 순수한 수산화인회석만이 합성된다는 것을 확인하였다.

Figure 3는 투과형 전자 현미경을 이용하여 수열합성법 및 용매열합성법을 통하여 합성된 수산화인회석 시료들의 형상이다. 수열합성법에 의해 합성되어진 pH8-HAP (Figure 3a)와 비교하여 pH12-HAP (Figure 3b)는 [001] 방향으로 결정이 성장한 형상을 보여준다. 또한 같은 pH 12 조건에서 순수한 물을 용매를 사용했을 때보다 메탄올이나 에탄올을 첨가하였을 때 [001] 방향으로 보다 선택적으로 결정이 성장한 형상을 보였다. 특히 에탄올을 용매로 첨가했을 경우, [100] 방향 대비 [001] 방향으로의 길이의 비가 ~12 정도를 나타내었다. 이는 pH8-HAP 샘플과 비교하면 [001] 방향으로 ~5배 이상 결정이 성장하였다.

결정의 결정면과 결정면의 안정성에 관한 Gibbs-Wulff 이론에 의하면, 열역학적 조건하에서 합성된 결정의 모양은 결정을 이루는 결정면의 상대적인 자유에너지(surface free energy)에 의해서 결정된다 [16]. 즉 주어진 결정의 부피에서 결정의 표면의 자유에너지를 최소화 하려는 경향성이 있다. 또한 결정을 이루는 여러 결정면의 각각의 결정면의 성장속도는 상대적인 각각의 결정면 표면의 자유에너지에 의해서 좌우된다. 높은 표면자유에너지를 가지는 결정면의 성장속도는 낮은 표면자유에너지를 가지는 결정면의 성장속도보다 빨라서 결과적으로 느린 성장속도를 가지는 결정면에 의해서 결정의 표면에 노출되어지는데, 이는 낮은 표면자유에너지를 가지는 결정면이다.

Figure 1b는 수산화인회석을 용융합성법에 의하여 합성한 SEM 이미지이다. 이때 합성조건은 무정형의 수산화인회석을 K_2SO_4 염을 이용하여 1200 °C 가열 후 천천히 온도를 낮추어 얻어진 샘플로서 고온에서 평형상태에서 열역학적으로 가장 안정한 형태로 결정이라 예상된다. 이러한 용융합성법에서 얻어진 수산화인회석은 EtOH-HAP와 비슷하게 높은 중횡비를 가진다. 즉 수산화인회석을 표면을 구성하는 95% 이상이 (100)와 이와 결정학적으로 똑같은 결정면이 표면에 노출되고, (001) 표면은 5% 미만인 결정 표면에 노출된다. 이는 고온에서 표면의 이온들의 움직임이 가능할 때 (001) 표면의 표면자유에너지가 (100) 표면의 자유에너지 보다 높아서 상대적으로 (001) 표면에 이온들이 흡착되어서 결정이 성장함에 따라서 결과적으로 수산화인회석 결정은 (100) 표면이 결정면으로 주로 노출된다.

용매열합성법으로 합성한 MeOH-HAP와 EtOH-HAP는 같은 pH 조건에서 수열합성법으로 합성한 pH12-HAP보다 높은 중횡비를 가진다. 그 이유는 메탄올이나 에탄올이 결정이 성장하는 단계에서 수산화인회석의 (001) 결정면보다 (100) 결정면에 보다 선택적으로 흡착하여 수용액상에 녹아있는 칼슘 양이온이나 인산 음이온의 흡착을 방해하여 [100] 방향으로 결정의 성장을 저해된다고 예상되어진다. 특히 메탄올보다 소수성의 성질을 가지는 알킬사슬(alkyl chain)의 길이가 긴 에탄올의 경우는 이러한 경향성이 더욱 극대화 되어서 가장 높은 중횡비를 가지는 결정이 형성되었을 것이라 예상된다.

4. 결 론

본 연구는 용매조건에 따른 수산화인회석의 형태 변화를 조사하였다. 순수한 물을 용매를 사용했을 경우는 산성조건에 비하여 염기성 조건에서, 그리고 물과 알콜 혼합 용매의 경우에는 순수한 물을 용매로 사용했을 때보다 [001] 방향으로 수산화인회석 결정이 성장하여 결과적으로 (100) 결정면이 결정 표면에 주를 이루었다. 특히 EtOH-HAP가 가장 높은 중횡비를 나타내었는데 이는 용매 합성 조건에서 에탄올이 (001) 결정면보다 (100) 결정면에 흡착되어서 [100] 방향으로의 결정의 성장의 속도가 방해가 되었기 때문이라고 예상된다. 이러한 형태는 용융합성법으로 합성한 수산화인회석의 모양과 매우 유사한데, 용융합성법에서는 높은 중횡비를 지니는 결정의 크기가 수십 마이크로미터에 비하여 용매열합성법으로서는 수백 나노미터 크기의 높은 중횡비를 가지는 결정의 합성이 가능하다.

감 사

이 논문(저서)는 2016년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2015H1C1A1035812).

References

1. M. I. Kay, R. A. Young, and A. S. Posner, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*, **204**, 1050-1052 (1964).
2. D. M. Roy and S. K. Linnehan, Hydroxyapatite formed from coral skeletal carbonate by hydrothermal exchange, *Nature*, **247**, 220-222 (1974).
3. H. Chen, B. H. Clarkson, K. Sun, and J. F. Mansfield, Self-assembly of synthetic hydroxyapatite nanorods into an enamel prism-like structure, *J. Colloid Interface Sci.*, **288**, 97-103 (2005).
4. W. Suchanek and M. Yoshimura, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J. Mater. Res.*, **13**, 94-117 (1998).
5. G. Wei and P. X. Ma, Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **25**, 4749-4757 (2004).
6. S. S. Kim, M. Sun Park, O. Jeon, C. Yong Choi, and B. S. Kim, Poly(Lactide-Co-Glycolide)/Hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **27**, 1399-1409 (2006).
7. K. Y. Kwon, E. Wang, N. Chang, and S. W. Lee, Characterization of the dominant molecular step orientations on hydroxyapatite (100) surfaces, *Langmuir*, **25**, 7205-7208 (2009).
8. A. C. Taş, Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 295-300 (2001).
9. T. S. P. Cellet, G. M. Pereira, E. C. Muniz, R. Silva, and A. F. Rubira, Hydroxyapatite nanowhiskers embedded in chondroitin sulfate microspheres as colon targeted drug delivery systems, *J. Mater. Chem. B*, **3**, 6837-6846 (2015).
10. N. S. Sambudi, S. Cho, and K. Cho, Porous hollow hydroxyapatite microspheres synthesized by spray pyrolysis using a microalga template: Preparation, drug delivery, and bioactivity, *RSC Adv.*, **6**, 43041-43048 (2016).
11. K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, Hydroxyapatite-bound cationic ruthenium complexes as novel heterogeneous lewis acid catalysts for diels-alder and aldol reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11460-11461 (2003).
12. W. E. Brown, Octacalcium phosphate and hydroxyapatite: Crystal structure of octacalcium phosphate, *Nature*, **196**, 1048-1050 (1962).
13. S. Graham and P. W. Brown, Reactions of octacalcium phosphate to form hydroxyapatite, *J. Cryst. Growth*, **165**, 106-115 (1996).
14. Y. Kim, D. Kim, S. Lee, D. K. Woo, J. H. Byun, and K. Y. Kwon, Synthesis and morphological characterization of calcium phosphates prepared under different naoh concentrations, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **35**, 2241-2242 (2014).
15. M. Tomozawa and S. Hiromoto, Microstructure of hydroxyapatite- and octacalcium phosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various pH values, *Acta Mater.*, **59**, 355-363 (2011).
16. J. K. Lee and H. I. Aaronson, The equilibrium shape of a particle at macroscopic steps and kinks and the gibbs-wulff construction, *Surf. Sci.*, **47**, 692-696 (1975).