J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 5, No. 3, 1996, 50-55
≫研究論文≪

水酸化 燐酸칼슘의 合成

黃龍吉 · 金蓮洙 · 金宰逸
東亞大學校 金屬工學科

Synthesis of Hydroxycalciumphosphate

Young-Gil Hwang, Youn-Soo Kim and Jae-Il Kim
Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University.

요 약

CaO를 HNO_3로 용해하여 제조한 $Ca(NO_3)_2$용액을 NH_4OH로 pH를 조절하고, 상압하의 온도에서 $(NH_4)_2HPO_4$를 주입시켜서 소정의 시간동안 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 합성실험을 하였다. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$는 pH 10~13범위에서 생성되었고 이 HAP의 입경을 전자현미경으로 조사한 결과 0.1~0.5 μm이었다. 반응온도는 40~70°C, 결정화온도 90°C이며 반응시간은 30분이 적당하였다. 생성된 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$는 500°C, 1시간동안 하소하여도 변화하지 않으나 800°C에서 1시간동안 하소한 시료는 $Ca_3(PO_4)_2$와 HAP, CaO로 변화되었고, 구형의 미립자로 되어 있었다.

ABSTRACT

The synthesis of $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ by adding $(NH_4)_2HPO_4$ to the solution of $Ca(NO_3)_2$ dissolved CaO in HNO_3 and controlled pH with NH_4OH was carried out for certain time at room temperature and atmosphere. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ was formed at the range from pH 10 to pH 13. The particle size of $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ was 0.1~0.5 μm. The optimum reaction time was 30 min, and the temperature was 40~70°C. the shape also was not changed in spite of heating to 500°C for 1 hour the crystallization temperature was 90°C $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ was calcinated and the shape also was not changed. in spite of heating to 500°C for 1 hour. But $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ calcinated for 1hour at 800°C was changed to the spheric particle of $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, CaO and $Ca_3(PO_4)_2$.

1. 서 론

수산화인산칼슘 (hydroxycalciumphosphate, hydroxyapatite : HAP) $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. (tricalciumphosphate : TCP) $[Ca_3(PO_4)_2]$는 일반적으로 무독하고 생체친화성이 양호함으로 dental implant와 인공뼈의 주성분으로하는 생체기능재료로 활용되고 있다.[1] 특히 HAP는 Pb^{2+}, Cd^{2+}등이 포함되어 있는 용액중에서 이들 ion의 분리공정을 제어하는 기능재료로도 응용되고 있다.[2]

우리나라에서는 이들 HAP, TCP 등을 수입에 의존하고 있으며 아직은 유해금속이온제거 기능성재료 및 생체기능성재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있지 않은 것 같다.

이들 인산염의 합성은 일반적으로 $Ca(OH)_2$-H_3PO_4의 불균일반응계와 $Ca(NO_3)_2$ -$(NH_4)_2HPO_4$의 균일반응계의 침전반응이 주로 이용되고 있다. 이들 불균일계 반응식은 제(1). (2)식과 같은 습식법이고, 균일계반응은 제(3)~(7)식과 같은 건식반응법이다

$$Ca(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow HAP^{3)} \quad (1)$$

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 \rightarrow HAP^{4)} \quad (2)$$

$$3Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3 \xrightarrow{1200℃} HAP^{2)} \quad (3)$$

$$3Ca_2P_2O_7 + 4CaCO_3 \xrightarrow{900℃} HAP^{5)} \quad (4)$$

$$2CaHPO_4 + CaCO_3 \xrightarrow{1100℃} TCP^{6)} \quad (5)$$

$$Ca_2P_2O_7 + CaCO_3 \xrightarrow{1100℃} TCP^{7)} \quad (6)$$

$$Ca_2P_2O_7 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{1100℃} TCP^{7)} \quad (7)$$

일반적으로 건식법으로 생성된 HAP나 TCP는 입경이 약 5~8 μm로서 비교적 조대하며 분말의 입도성장조절을 제어하기가 어려우므로 생체기능재료로 이용한 예가 적다. 그러나 습식법으로 제조한 HAP나 TCP는 입경이 0.1~0.5 μm 이하이므로 생체친화성입도 특성조절이 용이하므로 생체재료로 활용하는 HAP 또는 TCP제조는 습식법을 활용하고 있다.[8-10]

본실험에서는 $Ca(NO_3)_2$용액과 $(NH_4)_2HPO_4$를 합성하여 생성된 인산칼슘계화합물생성과 생성화합물의 열적 변태특성에 관하여 연구하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

본실험에 사용한 시료는 純正化學(株)의 시약용 CaO, SHINYO Pure Chemical Co.제 HNO_3(60~62%) 및 Tedia Company, Inc. U.S A제 $(NH4)_2HPO_4$와 중화제로 30% 암모니아수를 희석하여 사용하였다. 화학양론적으로 계산한 초산을 20%로 희석하여 beaker에 주입하여 양론적인 양의 CaO를 넣고 반응시키고 난 후 NH_4OH용액으로 pH 8.5가 되도록 중화시켜서 Ca^{2+} 100g/l의 모액을 준비하고 $(NH_4)_2HPO_4$는 200g/l 수용액으로 조제하여 사용하였다.

이 Ca^{2+}모액을 여러 beaker에 분취한 후에 pH 8.5, 9. 10, 11, 13으로 각각 암모니아수로 중화시킨다음 각각의 beaker를 water bath에 넣고 상압하에서 40°C로 가열한후 Ca^{2+} : $(NH_4)_2HPO_4$ = 1 : 2의 화학양론적 기준량에 의한 $(NH_4)_2HPO_4$ (200g/l)용액을 주입하며 70°C까지 가열반응시킨 후에 최종적으로 90°C까지 소정의 시간동안 가열하여 입자를 결정화한후, 증류수로 세척하고 여과한 후 건조하였다. 생성된 인산염의 열적변화를 보기 위하여 시료를 porcelain Crucible에 담아서 muffle노에 넣어 소정의 온도로 가열한 다음 X-선회절분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

CaO를 HNO_3로 용해시킨 Ca^{2+} 수용액[$Ca(NO_3)_2$]과 $(NH_4)_2HPO_4$의 수용액을 반응시켜서 HAP를 제조하는 실험조건으로 반응온도와 반응시간 및 Ca^{2+} 수용액의 pH변화에 대한 영향을 조사하였다. 반응온도의 영향을 알기위하여 Ca^{2+} 수용액을 암모니아수로 pH 11로 조절한후에 $(NH_4)_2HPO_4$ 수용액을

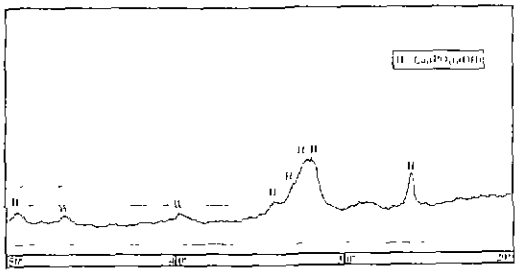


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of calciumphosphate reacted at room temperature.

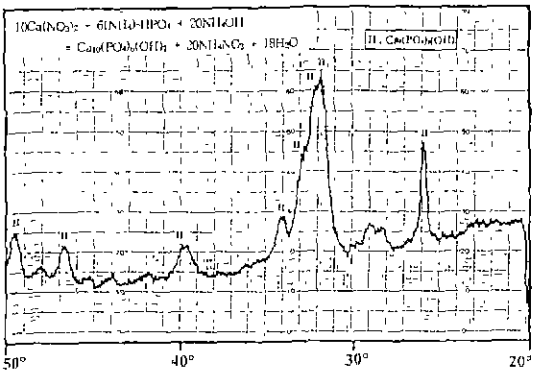


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of hydroxyapatite heated at 100°C

반응에 필요한 화학당량을 상압, 상온하에서 주입하여 반응시킨 결과물 Fig. 1에 도시하였다 Fig 1에서와 같이 HAP는 확인되었으나 결정화가 잘 안 되어 있음을 알 수 있었다

그러므로 pH 11로 제조된 Ca^{2+} 수용액을 40°C로 가온한 후 70°C까지 가온하면서 화학당량의 $(NH_4)_2HPO_4$를 서서히 주입시켜서 반응을 완료시킨 후에 침전물을 결정화하기 위하여 90°C까지 승온한 다음 회수한 HAP를 X-선회절분석한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 HAP의 결정화가 잘 되었음을 알 수 있었다.

반응온도를 40°C에서 시작하여 70°C까지 반응시킨 이유는 침전물의 결정화를 위함인데. NH_3가 물에 대한 용해도가 20°C에서 52 g/100cc, 96°C에서 7.48 g/100cc이므로 온도가 높으면 NH_3 gas가 활발히 증발하기 때문에 반응조직시에 NH_3 gas냄새가 많이 나오지 않는 범위(40~70°C)를 택하여 실험하였다.

반응시간에 대해서는 상기의 pH 11인 $Ca(NO_3)_2$ 수용액에 $(NH_4)_2HPO_4$수용액의 화학당량에 해당하는 양을 반응온도 40°C에서 70°C까지 가온하면서, 10분동안 주입하고, 결정화온도 90°C까지 가온한 시간을 20분, 30분, 60분동안 각

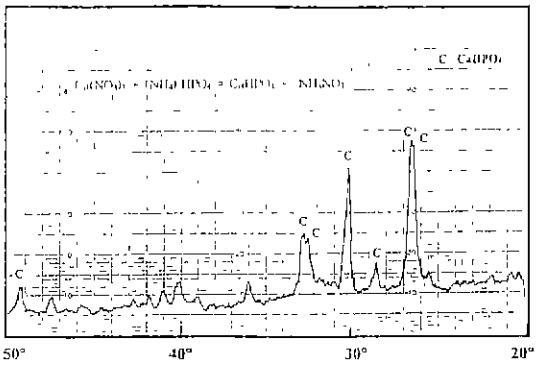


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of calciumphosphate

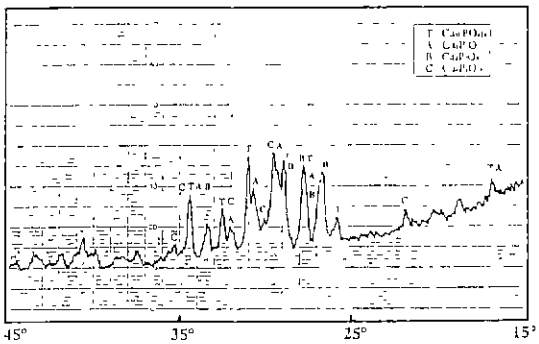


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of calciumphosphate heated at 800°C.

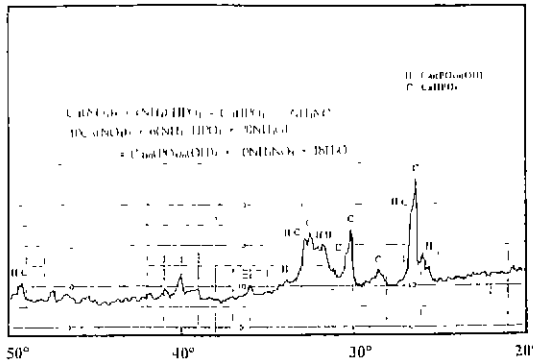


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of hydroxyapatite and calciumphosphate.

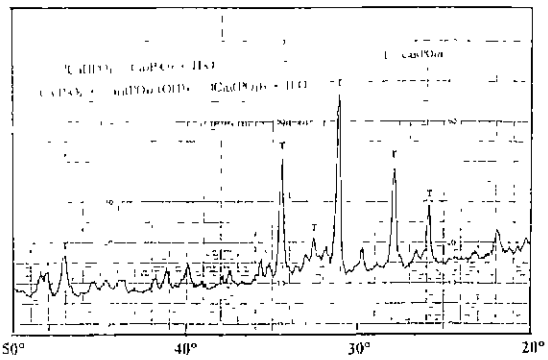


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of tricalciumphate(TCP)

각 유지하였으나 HAP의 생성량과 X-선회절 pattern이 거의 유사하므로 반응시간을 30분으로 결정하여 실험하였다.

pH에 대한 영향을 알기위하여 Ca^{2+} 수용액(Ca^{2+} 45 g/l)을 NH_4OH로 pH 8.5로 조절한 용액을 담은 beaker를 water bath에 넣고 상압하, 40°C로 가온한후 $(NH_4)_2HPO_4$ 89 g/l를 주입하면서 70°C까지 반응시킨후에 90°C로 가열하여 결정화시킨 다음 증류수로 세척, 여과후에 건조한 시료의 회수양은 98 g이었다. 이 시료의 X-선회절분석한 결과를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 $CaHPO_4$가 주로 생성되었으므로 이 반응식을 제 8식과 같이 쓸 수 있다

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2HPO_4 = CaHPO_4 + 2NH_4NO_3 \quad (8)$$

이 시료를 porcelain crucible에 장입하여 muffle로에 넣어서 800°C에서 1시간동안 가열한 후의 X-선회절분석한 결과를 Fig 4에 도시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_2P_2O_7$, $Ca_4P_6O_{19}$ 등의 혼합물형 인산염이 생성되었다.

Ca^{2+} 45 g/l 용액을 NH_4OH로 중화시킨 pH 9, 10. 11, 13의 각각의 용액에 $(NH_4)_2HPO_4$ 89 g/l를 각각 주입하여, Ca^{2+}45 g/l용액을 pH 8.5에서 인산염을 합성한 방법과 같이 실험한 결과 pH 9에서 합성한 인산염은 Fig. 5에 도시한바와 같이 $CaHPO_4$와 HAP의 혼합물로 형성되었음을 알 수 있다.

이 시료를 800°C에서 1시간동안 가열한후 X-선회절실험한 결과를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 보여 주는 바와 같이 TCP으로 변화되었음을 알 수 있었다. 그러므로 800°C에서 TCP의 생성은 제 9, 10식에 의해 반응되었다고 사려된다.

$$2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O \quad (9)$$

$$Ca_2P_2O_7 + Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4Ca_3(PO_4)_2 + H_2O \quad (10)$$

800°C로 가열하여 생성된 TCP는 0.5 μm이하의 구형입자로 형성되었다.

TCP합성법에 대하여 이미 보고된 바에 의하면 습식법에 의해서 TCP를 합성하는 방법으로서는 $Ca(NO_3)_2$용액과

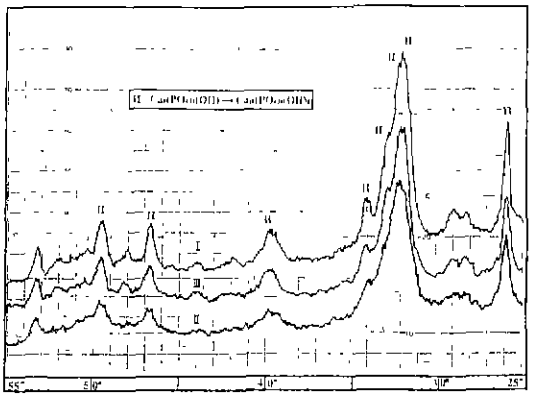


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of HAP at various pH I pH 13, II: pH 10, III: pH 11

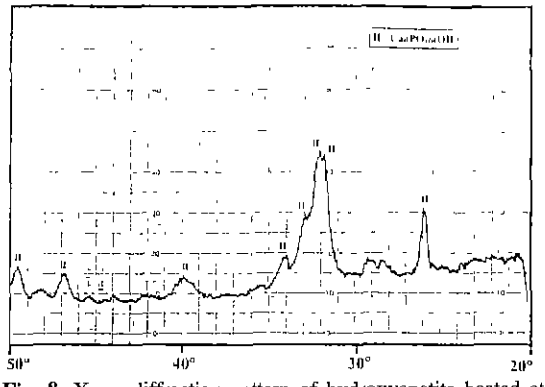


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of hydroxyapatite heated at 500°C.

$(NH_4)_2HPO_4$를 pH 10, 10°C이하에서 반응시켜서 TCP합성하는 방법[8]과 $Ca(NO_3)_2$용액과 $(NH_4)_2HPO_4$반응시 $(NH_4)_2SO_4$를 첨가하여 TCP를 합성하는 방법[9, 10] 등이 발표되고 있으나 본 실험결과와는 차이가 있다.

pH 10, 11, 13으로 조절한 각각의 용액(Ca^{2+} 45 g/l)을 $(NH_4)_2HPO_4$ 89 g/l용액과 40~70°C에서 10분동안 반응시키고 20분동안 90°C까지 가열하여 반응시킨 후에 수세하고 건조한 결과 약 110~115 g의 HAP가 생성되었다. pH별로 반응시켜서 회수한 각각의 시료를 X-선회절분석한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 모두 HAP를 확인할 수가 있었다. HAP는 제 11식에 의해 생성되었다고 사려된다.

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O \quad (11)$$

건조한 HAP를 muffle노내에서 500°C로 1시간동안 하소

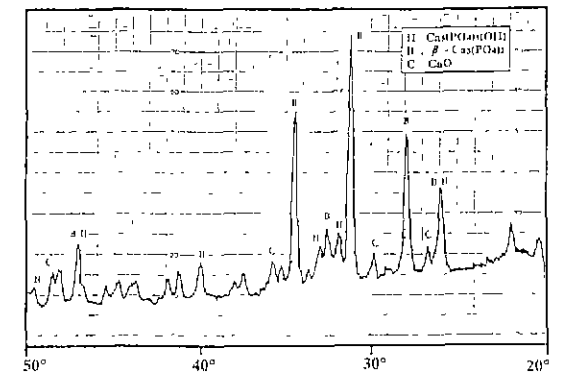
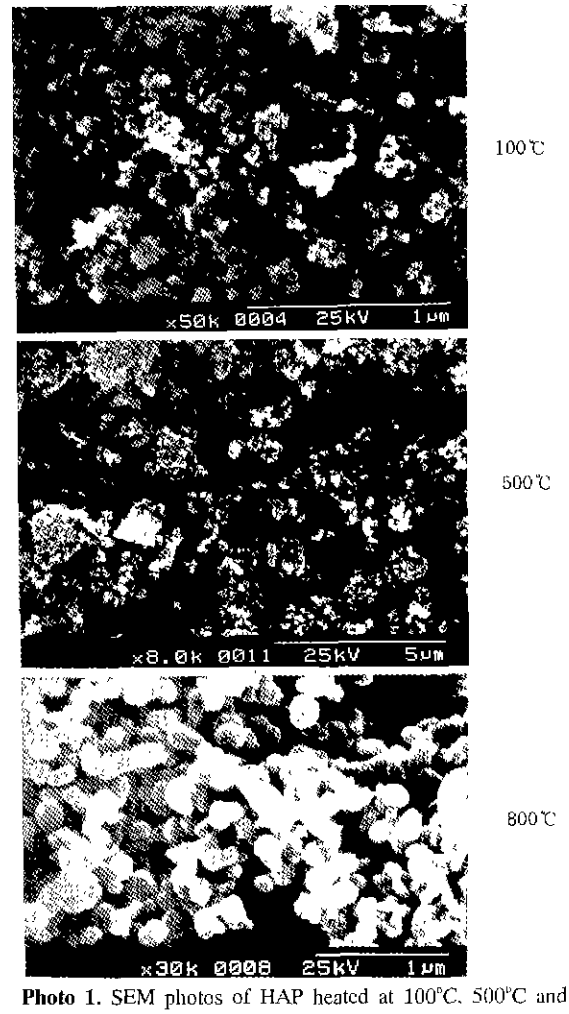


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of hydroxyapatite heated at 800°C.



100℃

500℃

800℃

Photo 1. SEM photos of HAP heated at 100°C, 500°C and 800°C.

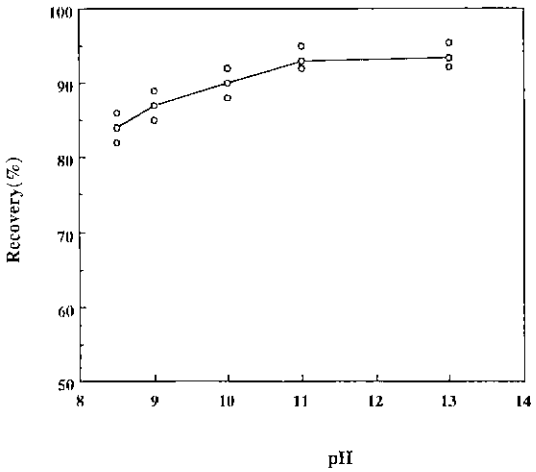


Fig. 10. Recovery of HAP at various pHs

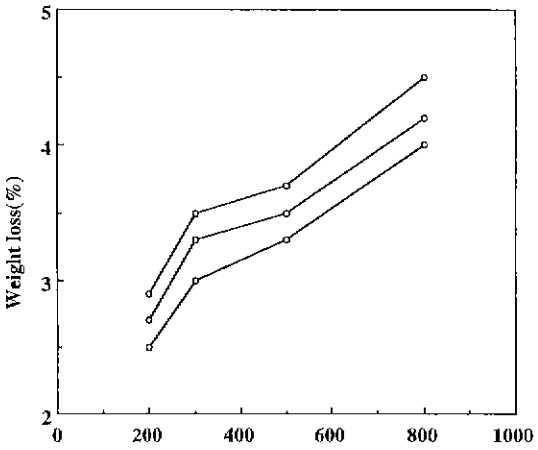


Fig. 12. Weight loss of HAP at various temperatures.

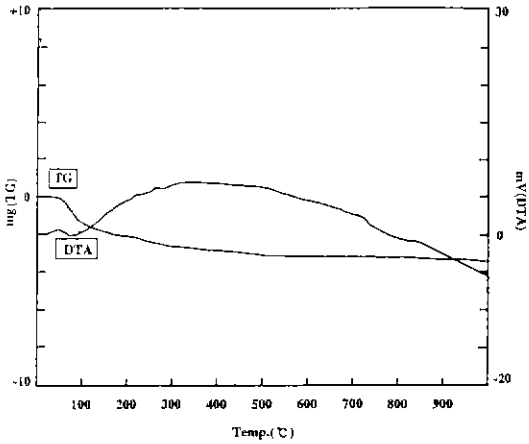


Fig. 11. TG-DTA curves of hydroxyapatite.

하여 X-선회절실험한 결과를 Fig. 8에 제시하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 HAP는 다른 화합물로 변화되지 않고 그대로 판상의 미세한 입자형으로 남아 있음을 보여 주고있고, 이것을 800°C로 하소하여 X-선회절 분석하였더니 Fig. 9에서 보여 주는 바와 같이 β-$Ca_3(PO_4)_2$, HAP 및 CaO로 변화되었음을 보여 주고 있다 이것은 제 12식과 같이 변화되었다고 생각된다

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \xrightarrow{800℃} 3Ca_3(PO_4)_2 + CaO + H_2O \qquad (12)$$

HAP의 열에 대한 변화를 조사하기 위하여 HAP를 100°C 건조한 것과 500°C, 800°C로 하소한 시료를 전자현미경으로 조사한 사진을 Photo. 1에 제시하였다

Photo. 1에서 보는 바와 같이 100°C와 500°C에서 하소한 시료는 입자의 모양이 크게 변화되지 않은 0.1~0.5 μm의 판상의 미립자로 보이나, 800°C로 하소한 시료는 구형으로 변화되었으며 입자의 크기는 0 1~0.5 μm범위로 구성되었음을 보여 주고 있다.

HAP합성은 pH 10, 11. 13, 합성온도 40~70°C, 광화숙성온도 90°C, 반응시간 30분에서 실험한 결과 모두 HAP는 잘 생성되었으며 합성용액중의 수소이온 농도변화에 따라 HAP회수율에 관한 실험결과를 Fig. 10에 제시하였다. Fig. 10에서 보여 주는 바와 같이 pH가 증가할수록 HAP회수율은 증가하는 경향을 보이고 있으나, pH 11이상에서는 회수율이 거의 일정하였으며 HAP생성율은 90%이상에 도달하였다 합성된 HAP의 열적특성을 알기 위하여 열분석실험한 결과를 Fig. 11에 제시하였다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 중량감소는 100°C부근에서 감소한 후 온도상승에 따라서서히 감소하는 경향을 보이고 있으며, 열분석곡선은 중량감소가 심한 100°C부근에서 흡열곡선을 보였는데 이것은 자유수 증발시의 흡열곡선이라고 생각되며 온도상승에 따라 열분석곡선은 완만히 발열방향으로 상승하다가 완만히 감소하는 경향을 보였다

이러한 경향을 참고하여 HAP를 하소하여 중량감소 실험한 결과를 Fig. 12에 제시하였다. Fig 12에서 보는 바와 같이 200°C부근에서는 3.4%정도 중량이 감소되었고 800°C에서는 총 4.3% 중량감소가 되었다. 역시 열분석곡선에서 보는 바와 같이 HAP는 500°C부근에서는 중량감소가 미소한 변화를 보인다.

이것은 Fig 7의 시료를 500°C로 하소한 시료의 X-선회절곡선 Fig. 8에 HAP 의 변화를 확인할 수 없으므로 800°C 이하에서는 HAP의 안정영역이 넓기 때문에 온도증가에 따라 서서히 탈수되는 현상을 보였다고 사려된다.

4. 결 론

CaO를 HNO_3로 반응시켜서 제조한 $Ca(NO_3)_2$ 수용액을 NH_4OH로 pH를 조절한 후 $(NH_4)_2HPO_4$를 상압하, 40~70°C의 온도에서 반응시킨 후 90°C로 승온하여 제조한 인산염의 실험결과는 다음과 같다.

1) pH 8.5의 $Ca(NO_3)_2$ 용액에서는 $CaHPO_4$가 생성되었다.
2) pH 9의 $Ca(NO_3)_2$ 용액에서는 $CaHPO_4$와 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$가 생성되었다. 이 혼합물을 800°C로 가열하였더니 다음식과 같이 TCP가 생성되었다.

$$2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O \uparrow$$

$$Ca_2P_2O_7 + Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4Ca_3(PO_4)_2 + H_2O \uparrow$$

3) pH 10, 11, 13으로 제조한 각각의 $Ca(NO_3)_2$용액은 모두 HAP가 생성되었다.
4) 회수한 HAP를 500°C로 1시간동안 하소한 시료는 HAP가 변화하지 않으나 800°C로 1시간동안 하소한 결과 HAP가 변화하여 β-$Ca_3(PO_4)_2$, HAP 및 CaO의 혼합물로 되어 있었다.
5) 전자현미경으로 조사한 HAP입경은 0.1~0.5 μm이고 HAP를 건조한 것과 500°C로 하소한 HAP는 판상으로 보이나 800°C로 하소한 것은 구상으로 변화되었다.

후 기

본 연구는 동아대학교 교비지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 宗宮, 丹羽, 澤井, 三井, 高橋, 黒田, 杉藤, 高柳, 佐藤, 山崎, 田賀井. 尾野, 船田, 骨置換材料の開發-合成水酸アパタイトの實驗的研究, 中部日本整形外科災害外科學會雜誌, **24**, 269 (1981).
2. 門間, 金澤 : 乾式法による水酸アパタイトンの生成反應, 日化誌. 1972, 339.
3. H. Tagai, H. Aoki: Preparation of Synthetic Hydroxyapatite and Sintering of Apatite Ceramics, Mechanical Properties of Biomaterials, 477-488, John Wiley & Sons Ltd (1980).
4. M. Jarcho, C.H. Bolen, M.B. Thomas, J.Bobick, J.F. kay, R. H. Doremus: Hydroxylapatite Synthesis and Characterization in Dense Polycrystalline Form. J. Mater. Sci., **11**, 2027 (1976).
5 B.O Fowler Infrared Studies of Apatite, Inorg. Chem , **13**, 207 (1974).
6. 金澤, 燐酸三石炭の合成について, セラミックス, **1**, 583 (1966).
7. 金澤, 片山, 植田, 井上 : フッ素アパタイトの乾式合成反應, 工化誌, **72**, 1253 (1969)
8. 梅垣, 紫, 金澤 : 非晶質 リン酸カルシウムの加熱變化. 窯協誌, 613 (1984)
9. M. Jarcho. R.L. Salsbury, M.B. Thomas, R.H. Doremus: Symthesis and Fabrication of β-tricalcium Phosphate (whitlockite) Ceramics for Potential Prosthetic Applications, J. Mater. Sci , **14**, 142 (1979).
10. M. Marraha. M. Heughebaert, J-C. Heughebaert, G. Bonel: Preparation of Calcium Phosphate Ceramic: Chemical Reactions, Biomaterials and Biomechanics 1983. 445-450, Elsevier Science Publishers B.V (1984).