

굴 껍질로부터 제조된 calcium phosphate 결정상에 관한 연구

류 수 칙[†]

밀양대학교 신소재공학과

A Study of Calcium Phosphate Crystal Phases Prepared from Oyster Shells

Su Chak Ryu[†]

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-130

(2003년 3월 7일 받음, 2003년 4월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Calcium phosphate was prepared by chemical reaction formula using Oyster shells and H_3PO_4 solutions. After added to 0.1 M~0.9 M H_3PO_4 solution for oyster shell, prepared powders were investigated for heating properties and formation phase with heat treatment temperatures. As the results of XRD analysis of heated powders at 500°C~1200°C, $CaCO_3$ phases were observed at the temperature of below 900°C and in the condition of 0.1 M~0.5 M H_3PO_4 solutions. However, $CaCO_3$, $CaPO_3(OH)$ and $Ca_3(PO_4)_2$ phases were appeared at the temperature range between 500~900°C and in the solution of 0.7 M to 0.9 M H_3PO_4 . $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ and CaO phases due to the decarbonation of oyster shells($CaCO_3$) were appeared at above 1000°C and in the solution of below 0.5 M H_3PO_4 . However in the case of above 0.7 M H_3PO_4 solutions, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ was decomposed into $Ca_3(PO_4)_2$ at more higher 1000°C. Thus $Ca_3(PO_4)_2$ phases were appeared at higher than 1000°C.

Key words oyster shell, calcium phosphate, calcium hydrogen phosphate hydroxid, tricalcium phosphate, XRD

1. 서 론

인산칼슘계 화합물에는 일반적으로 dicalcium phosphate anhydrate($CaHPO_4$; DCPA)와 dicalcium phosphate dihydrate ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; DCPD), Octacalcium phosphate($Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$; OCP) tricalcium phosphate($Ca_3(PO_4)_2$); TCP), hydroxyapatite($Ca_5(PO_4)_3(OH)$; OHAp)등이 있다.¹⁾ Dicalcium phosphate는 보통 칼슘염 수용액에 인산알칼리를 가해서 제조되거나 또는 석회유와 인산의 반응에 의해 제조되는 경우가 있으며 주로 치아연마제, 효모담체, 플라스틱 안정제, 유리제조, 의약품 및 인광성 물질에 사용되고 있다.^{2,3)} Tricalcium phosphate는 수경성으로 알려져 있으며⁴⁾ HAp로 전이하는 특성이 있다고 보고되어져 있으며 표백제, 매염제, 연마제로서 사용되고 있다. 그리고 hydroxyapatite⁵⁻⁷⁾는 척추동물의 뼈나 치아의 주성분으로서 생체친화성이 우수하므로 인공치근이나 골결손부의 생체이식재료로서 사용되고 있는데 이밖에도 치아연마제, 효소담체, 형광재료등에도 사용되고 있으며 무엇보다 여러 인산칼슘 화합물 중에서 가장 안정한 상으로 알려져 있다. 또한, tricalcium phosphate등의 다른 상들은 hydroxyapatite로 전이되며 이러한 인산칼슘화합물의 안정한 상은 인산칼슘의 제조과정이나 사용되는 곳의 주위환

경에서 수분의 존재유무 및 온도에 크게 좌우된다. 현재 까지도 이러한 인산칼슘계 화합물은 생체활성 무기재료로서 많은 연구가 진행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 굴껍질로부터 얻어진 탄산칼슘($CaCO_3$)과 인산을 화학양론적인 방법에 의하여 인산칼슘계 화합물을 제조하고자 하였으며, 이때 증류수에 희석시킨 굴껍질 분말($CaCO_3$)에 대하여 인산량을 각각 0.1 M~0.9 M로 변화시켜서 각 온도별로 열처리한 후 생성되는 결정상을 X선 회절분석을 통하여 조사하였다. 그리고 탄산칼슘의 공급원료로 현재 남해안 일대를 비롯한 연안지역의 주변환경을 오염시키는 굴껍질을 분쇄하여 얻은 분말을 사용함으로써 그 활용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 출발원료로서 굴껍질 분말(97% $CaCO_3$, 남해안 고성)과 H_3PO_4 (98%, daejung사), 증류수를 사용하여 화학양론적인 방법에 의해서 calcium phosphate를 제조하였다. 굴껍질은 표면에 잔여하는 이물질들을 물리적 방법으로 완전히 제거하고 알코올로 세척하고 공업용수로 여러 차례 세척하여 공기 중에서 건조하였다. 건조된 굴껍질은 zet ball mill을 사용하여 분쇄하고 200메시 체로 체거름하여 분말화하였다.⁸⁾ 이와 같은 과정을 거쳐 얻

[†]E-Mail : scryu@mnu.ac.kr

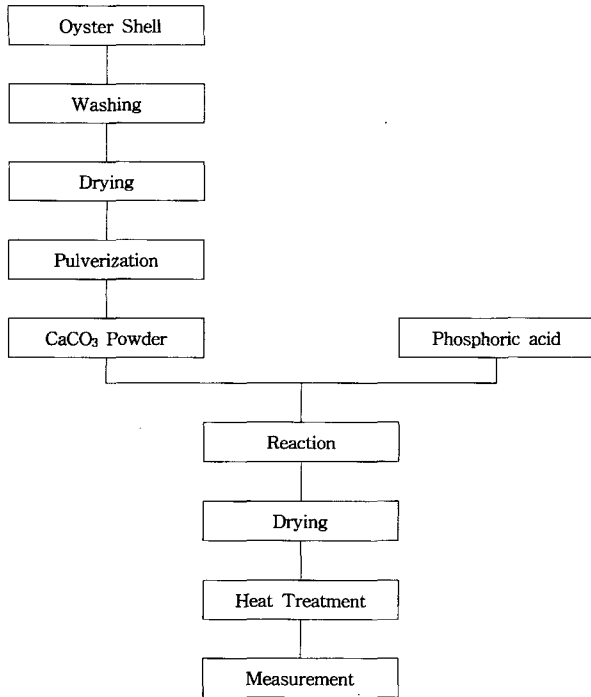


Fig. 1. Experimental flow chart.

어진 굴껍질 분말은 증류수를 용매로 하여 분산시킨 후 굴껍질 분말에 대하여 0.1 M~0.9 M의 인산(H₃PO₄)을 천천히 적하시켜 혼합 반응시켰다. 각각의 제조된 혼합반응물은 회전식 진공증발기로 건조하였다.

건조된 분말들의 결정상을 확인하기 위하여 500°C~1200°C까지의 온도별로 1시간씩 열처리하여 X-선 회절 분석(Dmax 2200, Rikagu co, Ltd, Japan)을 행하였고 분말에 대한 열적변화를 조사하기 위하여 500°C에서 1시간 열처리하여 상온에서부터 1200°C까지 13°C/min로 승온시켜 시차열분석(TGDTA 92 18, Setaram, France)을 행하였다. 합성된 분말의 결합구조를 조사하기 위하여 KBr과 열처리한 분말을 100:1로 혼합하여 pellet를 성형한 후, 적외선 분광분석(FT-IR, Mattson, USA)을 행하였으며 주사전자현미경(S-2460N, Hitach, Japan)을 이용하여 건조분말의 형태를 관찰하였다(Fig. 1).

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 상분석

Fig. 2~Fig. 6은 증류수에 현탁된 굴껍질 분말과 0.1 M~0.9 M의 인산용액을 직접 반응시켜 제조한 calcium phosphate분말을 500°C~1200°C까지의 온도별로 1시간씩 열처리한 후의 XRD분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2~Fig. 4의 결과에 의하면 0.5 M 이하의 인산을 첨가하여 제조된 분말은 열처리 온도가 900°C 이하의 온도에서 주 피크가 CaCO₃상으로 나타났으며, 이 온도 이상에서는 CaCO₃는 더 이상 잔존하지 않았고 CaO상과 합성물질인 Ca₅(PO₄)₃(OH)상이 공존하였다. 이는 DTA결과(Fig. 7)에서도 확인한 바와 같이 850°C 부근에서 CaCO₃가 CaO

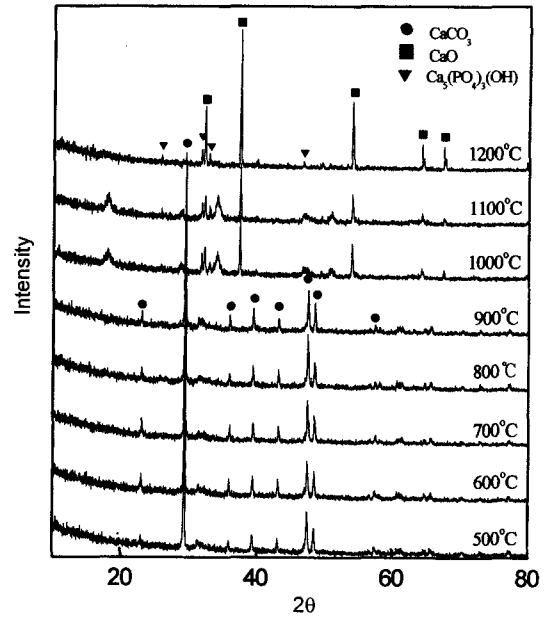


Fig. 2. XRD patterns of chemically reacted calcium phosphate (CaCO₃+0.1H₃PO₄) powders with heat treatment.

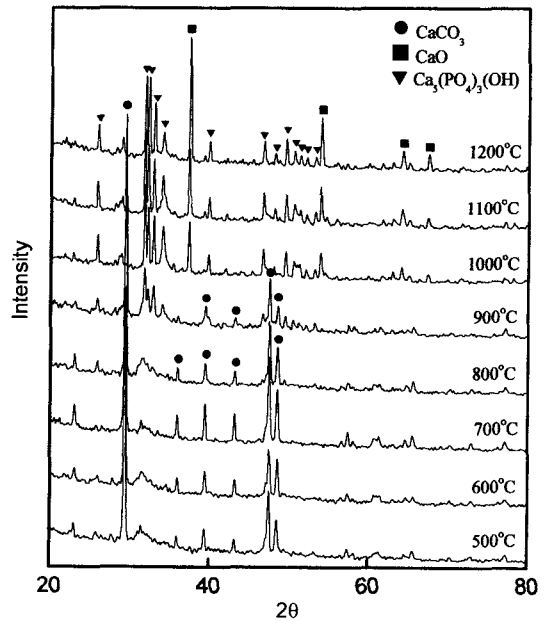


Fig. 3. XRD patterns of chemically reacted calcium phosphate (CaCO₃+0.3H₃PO₄) powders with heat treatment.

로 열분해하였기 때문이다. Fig. 5의 결과에 의하면 0.7 M의 인산을 첨가하여 제조된 분말의 경우 900°C 이하의 온도에서는 주 피크가 CaCO₃로 나타났으며 CaPO₃(OH)상과 Ca₃(PO₄)₂상이 공존하였다. 1000°C 이상의 온도에서는 대부분의 피크가 Ca₃(PO₄)₂로 나타났다. Fig. 6의 결과에 의하면 0.9 M의 인산을 첨가하여 제조된 분말은 900°C 이하의 온도에서 소량의 CaCO₃상과 제 2상인 CaPO₃(OH)상, Ca₅(PO₄)₃(OH)상이 나타났다. 그러나 1000°C에서부터는 Ca₃(PO₄)₂상으로 존재하였는데 이 온도 이상에서는 Ca₅(PO₄)₃(OH)가 Ca₃(PO₄)₂로 분해한

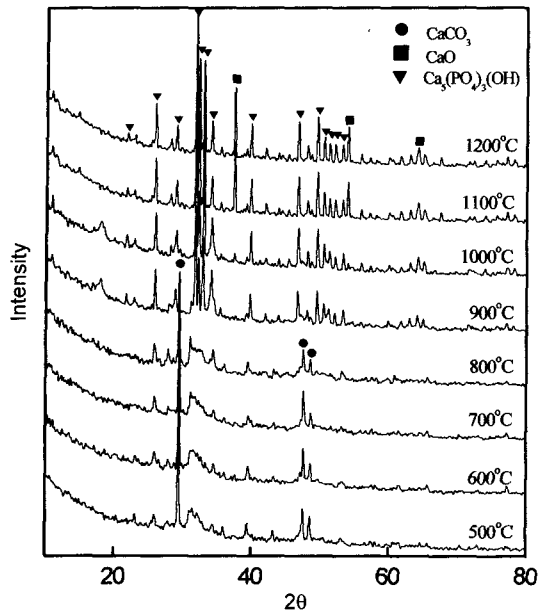


Fig. 4. XRD patterns of chemically reacted calcium phosphate ($\text{CaCO}_3 + 0.5\text{H}_3\text{PO}_4$) powders with heat treatment.

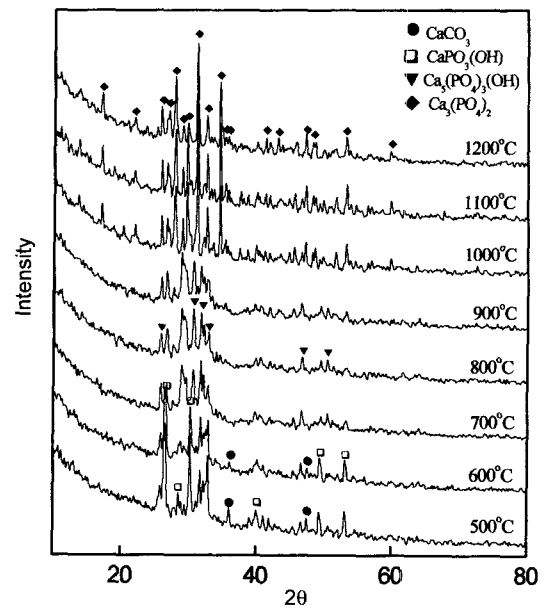


Fig. 6. XRD patterns of chemically reacted calcium phosphate ($\text{CaCO}_3 + 0.9\text{H}_3\text{PO}_4$) powders with heat treatment.

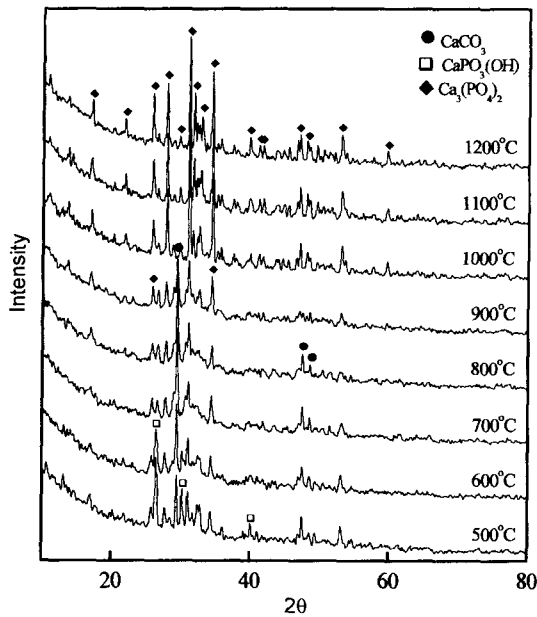


Fig. 5. XRD patterns of chemically reacted calcium phosphate ($\text{CaCO}_3 + 0.7\text{H}_3\text{PO}_4$) powders with heat treatment.

것으로 보여진다.⁹⁾ 이상과 같은 결과에서 열처리 온도 1200°C에서는 0.5 M 이하의 인산을 첨가한 분말의 경우 화학 양론적 인산 양의 부족으로 인하여 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 상과 CaO 상이 공존하였으나, 0.7 M 이상에서는 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 상만이 존재하였다. 여기서, 열처리 후, 합성되어진 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 와 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 는 bone cement용, 골결손부의 충전제용, 생체재료용으로 활용된다고 알려져 있다.¹⁰⁾

3.2. 시차열분석

증류수에 현탁된 골결질 분말에 대하여 0.1 M~0.9 M

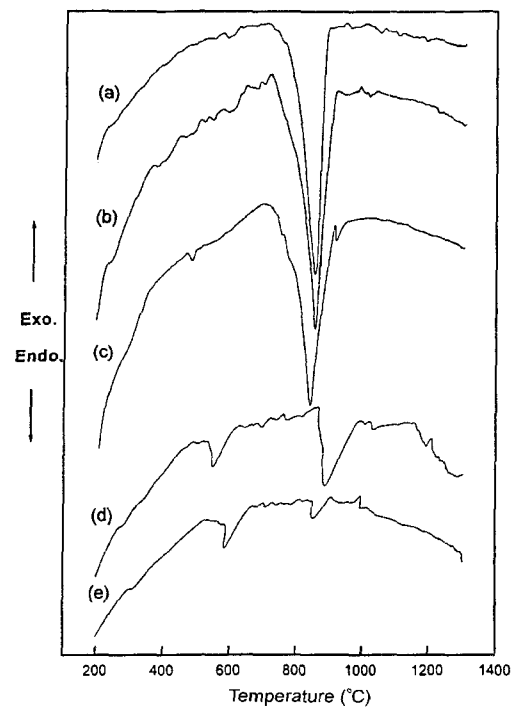


Fig. 7. DTA curves of chemically reacted calcium phosphate powder calcined at 500°C for 1 hour. (a) 0.1 M H_3PO_4 (b) 0.3 M H_3PO_4 (c) 0.5 M H_3PO_4 (d) 0.7 M H_3PO_4 (e) 0.9 M H_3PO_4 .

의 인산을 각각 적하시켜서 반응시킨 후 건조한 분말을 500°C에서 1시간 열처리하여 시차 열분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. DTA결과를 확인해 보면 800~890°C 온도범위에서 큰 폭의 흡열피크가 관찰되었는데 이것은 골결질 분말의 성분인 CaCO_3 가 CaO 로의 열분해 된 것으로 이 흡열피크는 인산 첨가량이 증가할수록 그 폭이 줄

어둡고 있음을 확인할 수 있었는데 이와 같은 결과는 인산량이 증가할수록 CaCO_3 와 H_3PO_4 가 합성하여 calcium phosphate량이 증가함으로써 반응되지 않고 잔존하는 CaO 량이 줄어들었기 때문으로 사료된다. 그리고, 0.5 M의 인산을 첨가한 분말의 경우 900°C 부근의 흡열피크는 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 의 결정화 온도에 기인하는 것으로 보여지며 XRD 결과에서도 확인할 수 있듯이 800°C에서부터 소량의 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 상이 나타나고 있음을 알 수 있었다. 0.5 M~0.9 M의 인산을 첨가한 분말은 600°C 이하에서 흡열피크가 존재하였는데 이는 유기물의 연소에 의한 것으로 보여진다. 또한, 0.9 M의 인산을 첨가한 분말의 경우 1000°C 부근의 흡열피크는 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 가 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 로의 분해가 일어난 것으로 보여진다. 문헌상 β -TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)상의 생성온도가 800°C인데 비하여 보다 높은 온도에서 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 가 나타났음을 확인할 수 있었다.¹¹⁾

3.3. 적외선 분광분석

0.1 M~0.9 M의 인산과 반응시켜 제조한 분말을 건조하여 1200°C에서 1시간 열처리한 분말의 FT-IR 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. FT-IR 측정결과 508, 570,

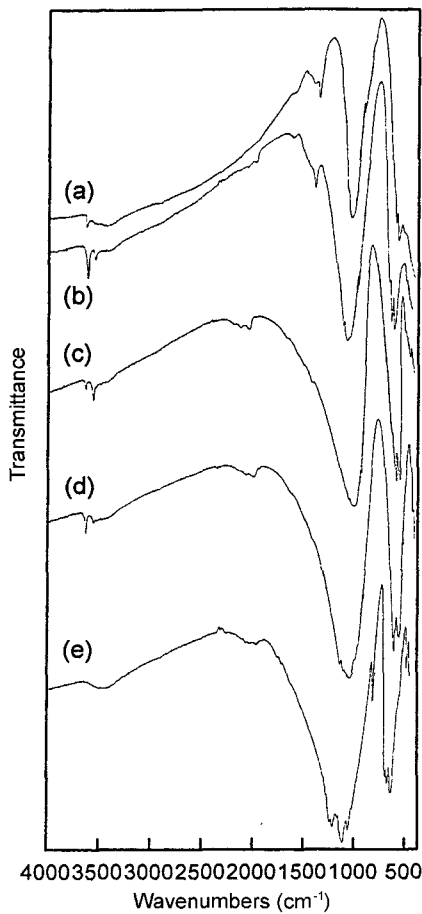


Fig. 8. FT-IR spectra of synthesised powders heated at 1200°C for 1 hours. (a) 0.1 M H_3PO_4 (b) 0.3 M H_3PO_4 (c) 0.5 M H_3PO_4 (d) 0.7 M H_3PO_4 (e) 0.9 M H_3PO_4 .

602, 1025, 1090 cm^{-1} 부근에서 PO_4^{3-} 에 의한 흡수 피크를 보이고 있다.^{12,13)} 633 cm^{-1} , 3600 cm^{-1} 부근에서 OH^- 에 의한 흡수 특성피크를 보이고 있으며 이는 XRD 결과(Fig. 2~6)에서 관찰된 바와 같이 인산칼슘계의 결정상의 생성이 이루어지고 있음을 나타낸다. 0.5 M 이하의 인산을 첨가한 분말은 1300 cm^{-1} 에서 피크가 관찰되는데 이는 반응시 흡착된 CO_2 의 흡수에 의한 피크로 추측되며, 인산 첨가량이 증가할수록 이 피크는 더 이상 관찰되지 않는 대신에 PO_4^{3-} 에 의한 흡수대의 폭이 넓어지고 있음을 알 수가 있다. 또한, 2000 cm^{-1} 에서 나타난 약한 peak는 흡착수에 의한 피크로 보여진다. 이상과 같은 결과에서 인산량이 증가할수록 PO_4^{3-} 에 의한 흡수 피크는 발달하는 반면 CO_2 의 흡수에 의한 피크는 감소하거나 소멸하며 반응 인산량의 증가 및 열처리에 의해 굴 껍질과 인산과 반응하여 인산칼슘계 결정상으로 전이되는 것으로 사료된다.

3.4. 미세구조 관찰

Fig. 9는 0.1 M~0.9 M의 인산을 첨가하여 합성 건조한 분말을 1200°C에서 1시간 열처리한 분말을 에탄올에 넣어 초음파 세척기로 분산시킨 후 슬라이드 글라스에 한 방울씩 떨어뜨려 건조한 분말을 주사형 전자 현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. 0.1 M, 0.3 M의 인산과 반응된 분말은 입자가 다소 불규칙하고 응집된 덩어리 형태를 보이고 있으며, 0.5 M의 인산을 첨가한 분말은 0.3 M의 인산을 첨가한 분말에 비하여 각진 형태의 입자가 더욱 두드러져 보이며 크고 작은 불규칙적인 입자들이 응집해 있는 것으로 보여졌다. 0.7 M과 0.9 M의 인산과 반응시켜 제조한 분말은 판상의 각진 형태를 보이고 있으며, 작은 입자들이 응집되어 있음을 확인할 수 있었다. 이상과 같은 결과에서 인산량이 증가할수록 인산칼슘계 결정상 생성에 따른 엽상 형태의 미세구조^{12,13)}를 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 굴 껍질 분말로부터 얻어진 탄산칼슘(CaCO_3)과 인산(H_3PO_4)을 이용하여 화학양론적인 방법에 의해 calcium phosphate계 결정상을 제조한 후, 그 분말들의 특성을 조사하였다. 제조된 분말의 결정상을 분석한 결과 인산량을 0.1 M~0.5 M로 첨가시켜서 1200°C에서 열처리하면 굴 껍질의 CaCO_3 가 열분해하여 CaO 가 생성되고 인산과 반응하여 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 를 얻을 수 있었으며 0.7 M 이상의 KBr과 열처리한 분말을 100:1로 혼합하여 pellet를 성형한 후 적외선 분광분석기(USA)를 사용하여 인산을 첨가한 분말은 CaCO_3 가 열분해하여 생성된 CaO 가 인산과 반응하여 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 상을 생성하며, 열처리 온도가 1000°C 이상부터 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 에서 β -TCP(tricalcium phosphate: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)로 분해하여 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 를 얻을 수 있었다. 따라서, 인산의 첨가량 및 소

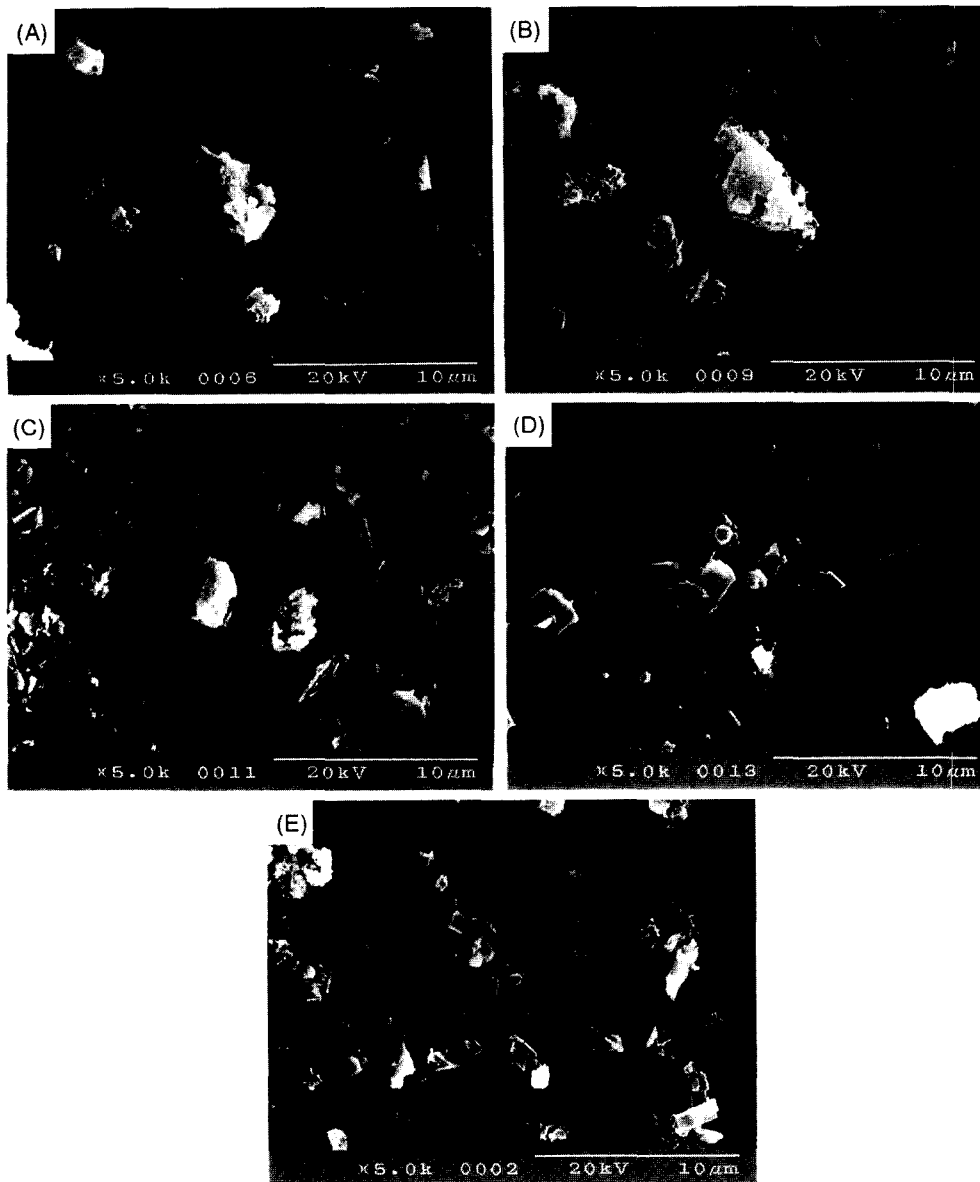


Fig. 9. SEM photographs of the synthesised powders heated at 1200°C for 1 h. (A) 0.1 M H_3PO_4 (B) 0.3 M H_3PO_4 (C) 0.5 M H_3PO_4 (D) 0.7 M H_3PO_4 (E) 0.9 M H_3PO_4 .

결온도에 따라 생성되는 상들이 달랐으므로 생성물질의 용도에 맞게 그 공업적 활용도가 높을 것으로 기대되어진다. 또한 calcium phosphate 분말을 제조하는데 있어서 시약용 탄산칼슘 대신에 굴겉질 분말을 출발원료로 사용할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Van Kemenade, M. J. J. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 564-585 (1987).
2. Kirk-othmer, "Encyclopedia of chemical Technology".
3. R. I. Martin and P. W. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1263 (1997).
4. H. Monma and T. Kanazawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **84**(4), 209 (1976).
5. Hideki Monma, "Bioceramics-apatite bioceramics," Proceeding of the first Korea-Japan Seminar on New Ceramics, p.176 (1984).
6. M. Aizawa, T. Ishikawa and J. Ceram., Sic, Jpn., **103**, p.992 (1995).
7. T. Kanno, Y. Motofami and M. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **106**, p432 (1998).
8. 류수착, 엄지영, *Korean Journal of Materials Reseach*, **12**(9), p747-749 (2002).
9. S. Matsuya, *Journal of Materials Science*, **31**, p3263-3269 (1996).
10. 이인곤, 김판채, *J. Korean Ceramic Society*, **10**(2), p171-176 (2000).
11. H. Monma, J. Tanaka and S. Ueno, *Gypsum & Lime*, **165**, p60 (1980).
12. 인경필, 최상홀, *J. Korean Ceramic Society*, **30**(11), p905-910 (1993).
13. 이진호, 박 훈, 김창은, *J. Korean Ceramic Society*, **33**(1), p7-16 (1996).