

X-선 회절로부터 탄산칼슘 결정형태의 정량분석

유성구 · 류시옥 · 박영해* · 류종하* · 서길수†

영남대학교 화학공학및공업화학부

*영남이공대학 화학공업과

(1998년 1월 26일 접수, 1998년 6월 25일 채택)

Quantitative Analysis of Calcium Carbonate Polymorphs by X-Ray Diffraction

Sung-Gyu Lyu, Si ok Ryu, Young-Hae Park*, Jong-Ha Rhew* and Gil Soo Sur†

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyongsan 712-749, Korea

*Department of Chem. Indus., Yeungnam College of Science & Technology, Taegu 705-037, Korea

(Received 26 January 1998; accepted 25 June 1998)

요 약

Calcite, vaterite 그리고 aragonite가 혼합되어 있는 탄산칼슘을 X-선 회절로 분석하였다. 이것은 2성분 혼합물에서 X-선 회절의 특성피크의 높이로부터 표준곡선을 작성하여 각각의 조성을 구하였다. 즉, calcite-vaterite 혼합물에서, vaterite의 양은 calcite의 특성피크인 2 θ 값이 29.32°의 높이에 대한 vaterite의 특성피크인 2 θ 값이 24.81°, 27.09° 그리고 32.75° 특성 피크의 높이비로부터 구하였으며, 이 식의 실험오차는 약 3%이다. 그리고 calcite-aragonite의 혼합물에서 aragonite의 양은 calcite의 특성피크인 2 θ 값이 29.32°의 높이에 대한 aragonite의 특성피크인 2 θ 값이 26.06°, 38.40° 그리고 45.81° 특성 피크의 높이비로부터 구하였으며, 이 식의 실험오차는 약 3%이다. 위의 표준곡선으로부터 3성분의 혼합물의 조성비를 계산할 수가 있다. 합성된 순수한 입자의 혼합물을 위의 방법으로 계산한 결과 실험치와 계산치가 아주 잘 일치하였다.

Abstract— Samples of calcium carbonate were analyzed by X-ray diffraction to determine the polymorphic compositions of calcite, vaterite and aragonite. Standard curves were taken from the peak heights of binary polymorphs mixtures. The content of vaterite in the mixture of calcite and vaterite was obtained from the ratio of the peak heights at 29.32° and 24.81°, 27.09° and 32.75°. In this work the experimental error is estimated at about 3%. For the binary mixture of calcite and aragonite the content of aragonite was determined from the ratio of the peak height of calcite, 29.32°, to the peak heights of aragonite, 26.06°, 38.40°, and 45.81°. The experimental error is estimated at about 3%. Compositions of three polymorphs were estimated from the standard curves. The results from the experiments for the pure synthetic components gave excellent agreement with the calculations.

Key words : Calcium Carbonate, Calcite, Vaterite, Aragonite, Polymorphs

1. 서 론

탄산칼슘은 크게 수화물 탄산칼슘과 무수화물 탄산칼슘으로 나누어진다. 수화물 탄산칼슘은 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 형태로서 n의 값에 따라 육수화물 탄산칼슘(n=6, calcium carbonate hexahydrate)과 비정질 탄산칼슘(n=1.5, amorphous calcium carbonate), 일수화물 탄산칼슘(n=1, calcium carbonate monohydrate) 그리고 0.65 수화물 탄산칼슘으로 나누어진다[1, 2]. 이와 같은 수화물 탄산칼슘은 매우 불안정하여 열역학적으로 가장 안정한 형태인 calcite로 전환되기 때문에 수용액 상태에서는 거의 존재하지 않는다.

그리고 무수화물 탄산칼슘의 결정학적 분류로는 calcite, vaterite 그리고 aragonite로 나눌 수가 있으며, 이중 가장 안정한 결정형태는

calcite이다. 이와 같은 각각의 결정형태의 합성조건이 다른데 특히, vaterite는 자연에 존재하지 않으며 합성에 의해서만 얻을 수 있는 가장 불안정한 결정형태로서 순수한 vaterite를 얻기란 쉽지 않다.

따라서 최근에는 탄산칼슘 입자 형태뿐만 아니라 결정형태 조절에 관하여 많은 연구가 이루어지고 있다[3-5]. 본 실험실에서도 탄산칼슘에 관하여 많은 연구를 하였는데 즉, 유화상태에서 탄산칼슘을 합성함으로써 입자의 표면개질과 결정형태에 관한 연구[6]와 표면 처리된 탄산칼슘 입자 존재하에서 styrene을 분산중합하여 얻어진 polystyrene의 물성에 관한 연구[7], 그리고 서로 다른 형태의 탄산칼슘을 polypropylene에 혼합하여 입자의 형태에 따른 제조된 복합재료의 열적 성질과 기계적 성질에 관한 연구 등을 발표하였다[8]. 또한 순수한 vaterite 합성에 관한 연구 등에 관하여 이미 보고한 바 있다[9]. 그러나 이러한 연구과정에서 탄산칼슘 입자를 합성시 대부분의 경우 여러 결정형태의 입자가 혼재되어 있기 때문에 실질적으로

†E-mail : gssur@yucc.yeungnam.ac.kr

반응조건에 따른 입자의 결정형태의 영향을 조사하기 위해서는 입자의 정량분석법이 필요하다. 그러나 현재까지 탄산칼슘 입자의 결정형태에 대한 정량분석법은 calcite-vaterite[10]와 calcite-aragonite[11]의 혼합물 등과 같이 2성분에 대하여 XRD로부터 정량하는 방법이 보고되었다. 그리고 calcite-vaterite-aragonite 혼합물에서 3성분에 대한 정량분석법으로는 FT-IR로부터 각각의 결정형태의 특성피크의 면적비로부터 계산하는 방법이 보고되고 있다[2].

이에 본 연구에서는 calcite-vaterite-aragonite 3성분 혼합물에서 보다 쉬운 정량분석법에 관한 것으로서 즉, calcite-vaterite 혼합물과 calcite-aragonite 혼합물에서 무게비에 따른 특성피크의 변화를 XRD로 관찰하여 3성분 혼합물에서 결정형태의 특성피크의 강도와의 상관관계로부터 새로운 정량분석법을 제시하고자 한다.

2. 실험 및 방법

2-1. 시약

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 , NH_4Cl , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 그리고 CaCl_2 은 특수화학의 1급시약을 사용하였다. 그리고 99%의 CO_2 가스(이득산소)와 1차중류수를 사용하였다.

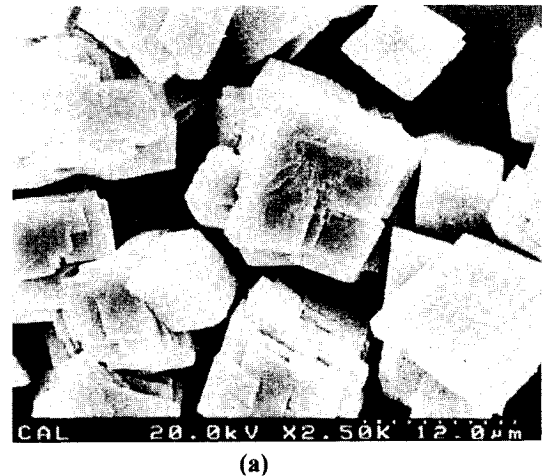
2-2. 실험방법

Cubic 형태의 calcite는 0.2 mol/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 용액 500 ml와 0.2 mol/l Na_2CO_3 500 ml를 혼합하여 합성하였다. Spherical 형태의 vaterite는 5 wt%/H₂O의 NH_4Cl 를 증류수에 녹인 후, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.5 wt%/H₂O를 넣고 상온에서 24시간 교반하였다. 이 용액을 거름종이로 분리하여 고형분을 완전히 제거한 수용액을 교반속도 400 rpm으로 하여, 20 °C에서 CO_2 를 1 l/min으로 10분간 투입하여 합성하였다[9]. 그리고 aragonite는 0.2 mol/l의 CaCl_2 용액 200 ml를 85 °C로 유지하면서 85 °C의 0.2 mol/l의 Na_2CO_3 용액 200 ml에 서서히 1시간 동안 혼합하면서 반응하였다.

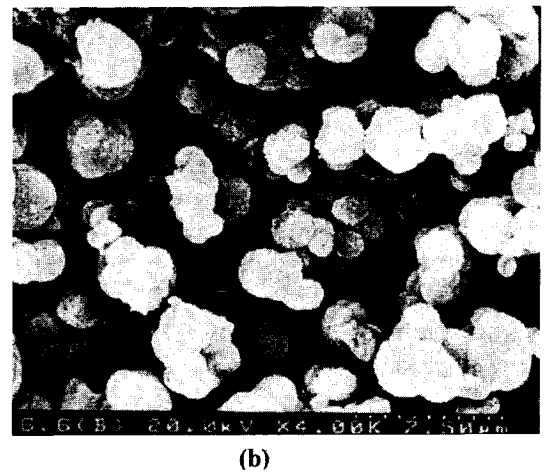
이렇게 합성된 입자를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, HITACHI S-4100)과 X-선 회절패턴은 Cu K α radiation과 curved graphite crystal monochromator가 부착된 Rigaku X-선 회절분석기를 이용하여 5°/min의 속도로 하여 2 θ 의 값을 15-75°의 범위에서 XRD(X-Ray Diffraction, RIGAKUO D-MAX 3C)로 확인하였다. 이것으로부터 calcite-vaterite 그리고 calcite-aragonite 각각의 무게비로 혼합하여 vaterite와 aragonite의 특성피크로부터 검량곡선을 작성하여 탄산칼슘 polymorphs의 정량분석식을 유도하였다.

3. 결과 및 고찰

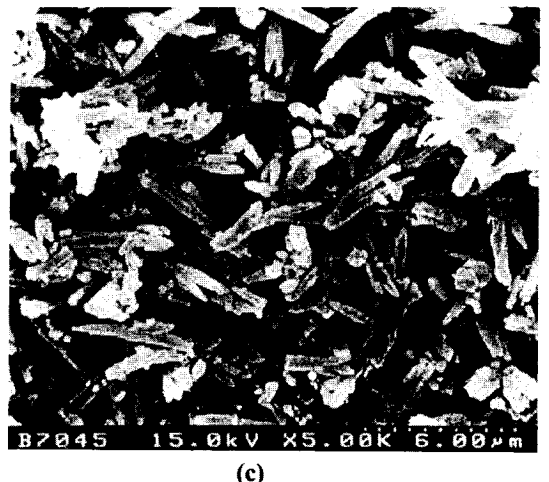
탄산칼슘 결정에 따른 입자의 형태를 비교하면 calcite는 cubic과 spindle 형태가 있으며, aragonite는 columnar 형태의 입자이며, vaterite는 spherical 형태를 나타내고 있다. 이와 같이 결정형태상으로 분류되고 있는 calcite, vaterite, 그리고 aragonite는 여러 가지의 반응조건으로부터 합성할 수 있는데, calcite는 가장 안정한 결정형태로서 일명 방해석으로 불린다. 그리고 aragonite는 고온에서 합성이 가능하다고 보고되고 있으며, 순수한 vaterite 합성에 관하여 일부 보고되고 있으나[12, 13] 실질적으로 매우 불안정하여 순수한 vaterite를 얻기는 용이하지 않다. 특히, vaterite의 경우 매우 불안정하기 때문에 반응초기에 vaterite가 합성되었다가 가장 안정한 형태인 calcite로 전환되기 때문에 XRD상의 순수한 vaterite를 얻기가 매우 어렵다. 이에 본 연구실에서는 순수한 vaterite 합성에 관하여 연구한 결과 NH_4Cl 존재하에서 탄산가스 반응법으로부터 구형 vaterite를 합성할 수가 있었다[9].



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Scanning electron microscopy of various shape of calcium carbonate.

(a) calcite, (b) vaterite, (c) aragonite

이에 본 실험에 사용하기 위하여 합성한 입자 각각의 형태와 결정을 주사전자현미경과 XRD로 관찰하였다. 우선 합성한 입자의 형태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에

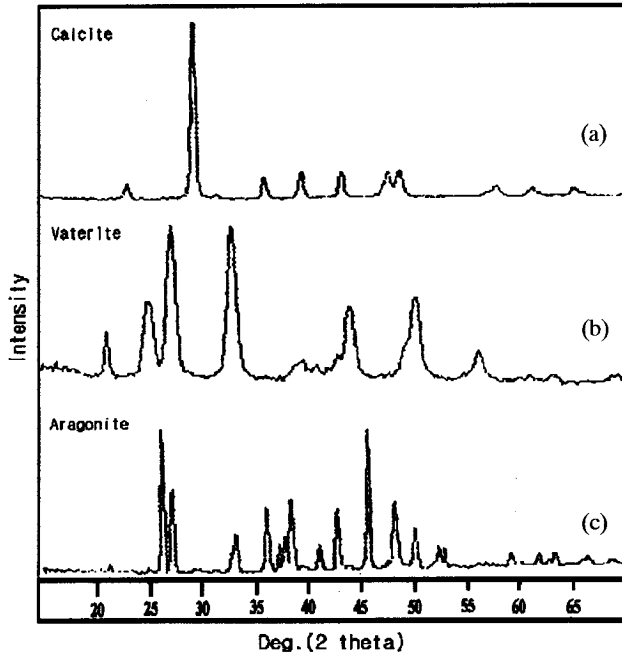


Fig. 2. X-ray diffraction of various shape of calcium carbonate.

서 보듯이 a)는 cubic 형태로서 calcite이며, b)는 spherical 형태로서 vaterite, 그리고 c)는 columnar 형태의 aragonite임을 알 수 있다. 또한 이것을 XRD로 관찰하여 JCPDS[14]와 비교한 결과 Fig. 2에서 보듯이 a)는 calcite의 특성피크인 2θ 값이 29.32° (d값 3.04 \AA), 39.34° (d값 2.29 \AA), 그리고 43.08° (d값 2.10 \AA)와 일치하는 것으로서 순수한 calcite임을 알 수 있으며, b)는 vaterite의 특성피크인 2θ 값이 27.09° (d값 3.30 \AA), 24.81° (d값 3.53 \AA), 그리고 32.75° (d값 2.74 \AA)와 일치하는 순수한 vaterite로서 calcite와 aragonite의 특성피크는 나타나지 않음을 알 수 있다. 그리고 c)는 aragonite의 특성 피크인 2θ 값이 26.06° (d값 3.40 \AA), 27.02° (d값 3.27 \AA), 38.40° (d값 2.34 \AA) 그리고 45.81° (d값 1.98 \AA)으로서 순수한 aragonite임을 알 수 있다.

우선 calcite와 vaterite의 혼합물을 정량분석하기 위하여 calcite와 vaterite의 무게비를 조절하여 입자의 무게에 따른 특성피크의 변화를 관찰하기 위하여 XRD로 관찰하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보듯이 vaterite의 양이 증가함에 따라 vaterite의 특성 피크인 24.81° 와 27.09° 그리고 32.75° 의 피크의 강도가 증가함으로써 무게비가 많은 영향을 있음을 알 수 있다. 따라서 calcite의 29.32° (104) 피크와 vaterite의 24.81° (100), 27.09° (101) 그리고 32.75° (102)의 피크의 높이를 이용하여 아래의 식을 유도하였다.

$$f_v = \frac{(I_{100} + I_{101} + I_{102})}{(I_{100} + I_{101} + I_{102} + 0.43 \times I_{104})} \times 100 \quad (1)$$

$$f_c = 100 - f_v \quad (2)$$

여기서, I 는 피크의 높이이며, f_v 는 vaterite의 분율(wt%) 그리고 f_c 는 calcite의 분율(wt%)이다. 그리고 상수 0.43은 calcite와 vaterite의 무게비를 1:1로 하여 XRD로 관찰한 결과 calcite의 29.32° 피크의 높이와 vaterite의 24.81° , 27.09° 그리고 32.75° 의 피크 높이의 합의 비가 0.43이었다. Fig. 4는 실험치와 (1)의 식으로부터 계산한 계산치를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있으며, 따라서 calcite-vaterite 혼합물에서 반응시간에 따른 vaterite의 무게비를 (1)의 식으로부터 계산할 수 있다.

그리고 Hakanen[11] 등은 calcite와 aragonite 혼합물에서 결정형태

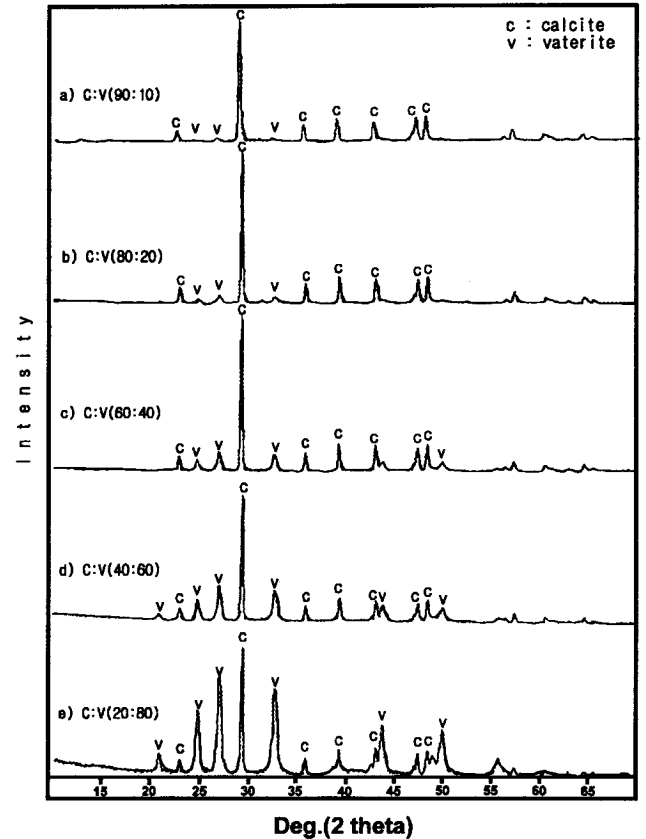


Fig. 3. X-ray diffraction for the mixtures of calcite-vaterite by the weight fraction.

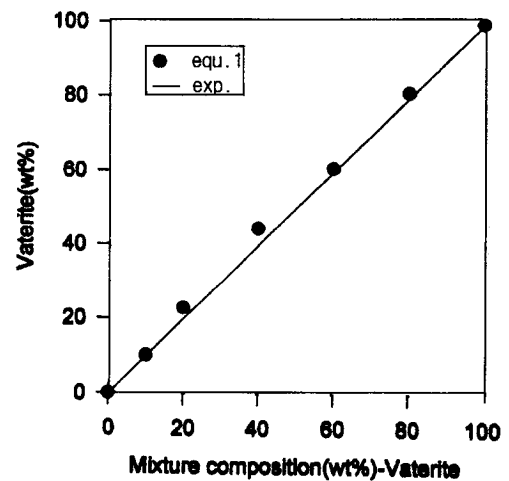


Fig. 4. Standard curve for the XRD analysis of calcite-vaterite.

의 정량분석을 XRD의 특성 피크의 높이로 아래와 같은 식을 제시하였다.

$$f_A = \frac{(I_{021} + I_{111})}{(I_{021} + I_{111} + 0.644 \times I_{104})} \times 100 \quad (3)$$

$$f_c = 100 - f_A \quad (4)$$

위의 식으로부터 calcite와 aragonite의 무게비에 따라 aragonite를 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 실험치와 계산치에 많은 차이가 있음을 알 수 있는데, 특히 aragonite의 무

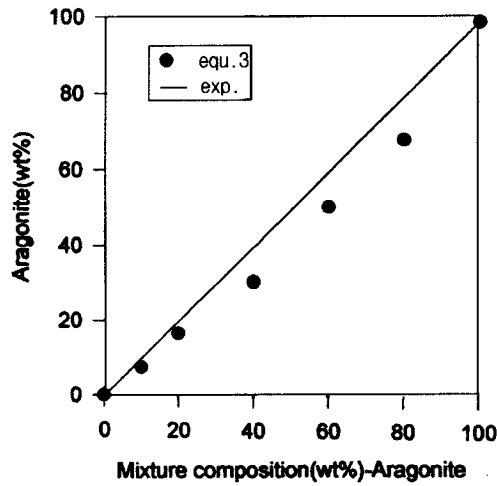


Fig. 5. Standard curve for the XRD analysis of calcite-aragonite from Hakanen's eq.

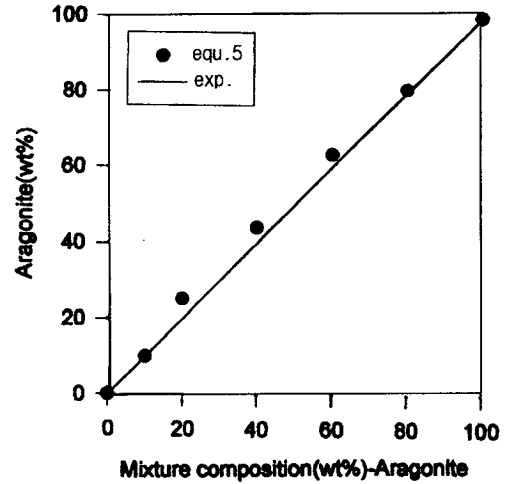


Fig. 7. Standard curve for the XRD analysis of calcite-aragonite.

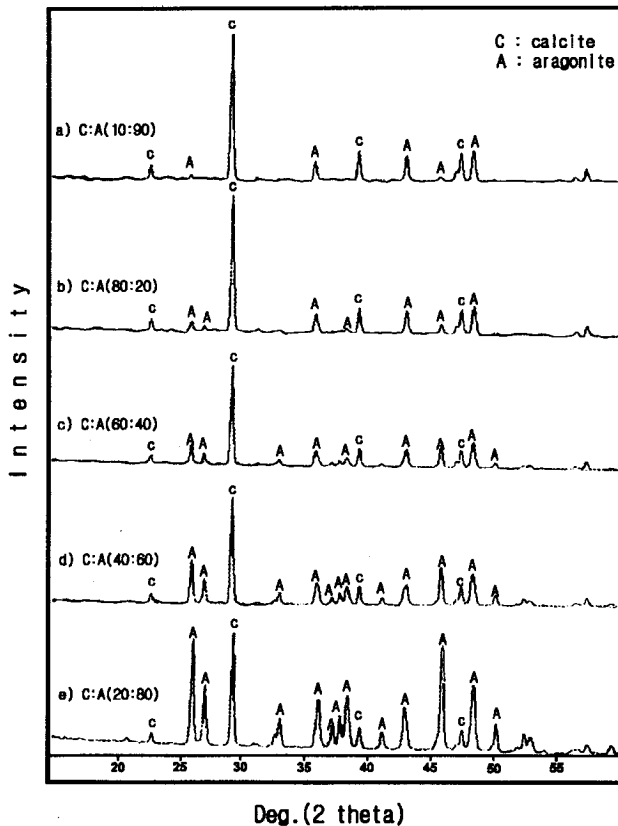


Fig. 6. X-ray diffraction for the mixtures of calcite-aragonite by the weight fraction.

계분율이 증가할수록 계산치의 값이 실험치의 값으로부터 많이 벗어남을 알 수 있다. 또한 2θ 값이 $27.02^\circ(021)$ 는 aragonite의 특성피크이지만 vaterite의 특성피크인 2θ 값이 $27.09^\circ(101)$ 와 비슷하기 때문에 3성분 혼합물을 정량분석에 이용하기 위해서는 새로운 aragonite의 특성피크를 이용하는 것이 타당하다고 생각된다. 따라서 calcite와 aragonite의 혼합물을 calcite와 aragonite의 무게비를 조절하여 XRD로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Aragonite의 무게량에 따라 많은 영향이 있는 특성피크는 그림에서 보듯이 26.06° , 38.40° 그리고 45.81° 임을 알 수 있다. 따라서 calcite와 aragonite 혼합물을 정량

Table 1. Determination of polymorphic composition in the calcium carbonate system by quantitative XRD

Sample	Calcite(wt%)		Vaterite(wt%)		Aragonite(wt%)	
	Actual	From XRD	Actual	From XRD	Actual	From XRD
1	33.3	32.9	33.3	34.8	33.3	32.3
2	50.0	47.2	33.3	32.3	16.7	20.5
3	16.7	15.1	33.3	34.1	50.0	50.8

분석하기 위하여 $26.06^\circ(111)$, $38.40^\circ(130)$ 그리고 $45.81^\circ(221)$ 의 특성피크로부터 검량선을 작성하여 아래의 식을 유도하였다.

$$f_A = \frac{(I_{111} + I_{221} + I_{130})}{(I_{111} + I_{221} + I_{130} + 0.52 \times I_{104})} \times 100 \quad (5)$$

$$f_C = 100 - f_A \quad (6)$$

여기서, I 는 피크의 높이이며, f_A 는 aragonite의 분율(wt%) 그리고 f_C 는 calcite의 분율(wt%)이다. 그리고 상수 0.52는 calcite와 aragonite의 무게비를 1:1로 하여 XRD로 관찰한 결과 calcite 29.32° 피크의 높이와 aragonite의 26.06° , 38.40° 그리고 45.81° 의 피크 높이 합의 비가 0.52였다. Fig. 7은 실험치와 (5)의 식으로부터 계산한 계산치를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것과 같이 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있으며, 반응시간에 따른 vaterite의 무게비를 위의 식으로부터 계산하였다.

Calcite-vaterite-aragonite 혼합물에서 각 성분의 분율은 다음과 같이 계산할 수 있다. 즉, 3성분 혼합물에서 우선 (1)식과 (2)식으로부터 calcite와 vaterite의 분율을 계산하였으며, (5)식과 (6)식으로부터 calcite와 aragonite의 분율을 각각 계산하였다. 그리고 (1)식으로부터 계산한 calcite의 값과 (5)식으로부터 계산한 calcite의 값을 같게 한 후, 이때의 3성분의 조성비로부터 각각의 분율을 계산한다. 실제로 실험치와 위의 방법으로부터 계산한 결과를 비교하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것과 같이 실험치와 계산치가 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

Calcite-vaterite 2성분 혼합물과 calcite-aragonite 2성분 혼합물에 대한 정량분석법으로부터 calcite-vaterite-aragonite 3성분 혼합물의 정량 분석법을 제시하였다.

우선 calcite-vaterite 2성분 혼합물에서는 calcite의 특성피크인 2θ 값이 29.32° 피크와 vaterite의 특성피크인 24.81° , 27.09° 그리고 32.75° 피크의 높이비로부터 정량분석법을 제시하였다. 그리고 calcite-aragonite 2성분 혼합물에서는 calcite의 특성피크인 2θ 값이 29.32° 피크와 aragonite의 특성피크인 26.06° , 38.40° 그리고 45.81° 피크의 높이비로부터 정량분석법을 제시하였다.

위의 두 식으로부터 calcite-vaterite-aragonite 3성분 혼합물의 정량 분석한 결과 실험치와 계산치가 잘 일치하였다.

참고문헌

1. Kojima, Y., Endo, N., Yasue, T. and Arai, T.: *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1282(1995).
2. Xyla, A. G. and Koutsoukos, P. G.: *J. Chem., Faraday Trans. 1*, **85**(10), 3165(1989).
3. Kojima, Y., Sadotomo, A., Yasue, T. and Arai, T.: *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1145(1992).
4. Mann, S., Heywood, B. R., Rajain, S. and Birchall, J. D.: *Nature*, **334**, 692(1988).
5. Xyla, A. and Koutsoukos, P.: *J. Chem. Soc. Faraday. Trans 1*, **83**, 1477(1987).
6. Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 186(1997).
7. Lyu, S. G. and Sur, G. S.: *Polymer(Korea)*, **20**, 870(1996).
8. Lyu, S. G., Bae, K. S. and Sur, G. S.: *J. Korean Ind. & Chemistry*, **8**, 771(1997).
9. Lyu, S. G., Ryu, S. O., Park, Y. H. and Sur, G. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 262(1998).
10. Rao, M. S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414(1973).
11. Hakanen, E. and Koskikallio, J.: *J. Finn. Chem. Lett.*, **3**, 34(1982).
12. Kawaguchi, H., Hirai, H., Sakai, K., Sera, S., Nakajima, T., Ebisawa, Y. and Koyama, K.: *Colloid & Polymer Science*, **270**, 1176(1992).
13. Nakamae, K., Nishiyama, S., Yamashiro, J., Fujimura, Y., Urano, A., Tozaki Y. and Matsumoto, T.: *Nihon-settyakukyoukaishi*, **21**, 414(1985).
14. JCPDS, "Powder Diffraction File, Inorganic", No. 5-0586, 24-30, 5-0453(1975).