

다양한 아미노산의 첨가에 의한 탄산칼슘 결정의 Polymorphism

김진호 · 김종민* · 김우식** · 김인호†

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
*동아대학교 화학공학과
604-714 부산시 사하구 하단2동 840
**경희대학교 환경응용화학대학
446-701 경기도 용인시 기흥구 서천동 1
(2009년 1월 7일 접수, 2009년 2월 23일 채택)

Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by Addition of Various Amino

Jin-Ho Kim, Jong Min Kim*, Woo Sik Kim** and In Ho Kim†

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dong A University, 840, Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 204-714, Korea

**School of Environment and Applied Chemistry, Kyunghee University, 1 Seocheon-dong, Yongin, Gyeonggido 446-701, Korea

(Received 7 January 2009; accepted 23 February 2009)

요 약

탄산칼슘의 Biomineralization 반응을 수행하기 위해 다양한 아미노산을 첨가하여 결정화 실험을 하였다. 탄산칼슘의 액체-액체 반응으로 염화칼슘과 탄산나트륨을 사용하였고, Silk fibroin, 아스파라긴, 아스파르트산, 글루탐산과 글리신과 같은 첨가제를 사용하여 실험을 수행하였다. 그리고 결정화 반응에서 반응 시간, pH, 용질의 농도를 변경하여 탄산칼슘 결정의 형태 변화를 조사하였다. 결정의 분석을 수행하기 위해 XRD, FE-SEM 그리고 FT-IR 장치를 사용하였다. XRD로 칼사이트와 베타라이트의 결정과 피크 강도를 계산하였다. FE-SEM으로 결정의 외형과 크기를 비교하였고, FT-IR 스펙트럼으로 결정을 확인하였다. 반응 시간에 따른 결정의 분포는 XRD의 피크 영역과 FT-IR의 데이터로 확인하였다.

Abstract – Crystallization experiments were performed by addition of various amino acids into biomineralization mixture of calcium carbonate. Liquid-liquid reaction of calcium carbonate was investigated by mixing calcium chloride, sodium carbonate and additives such as silk fibroin, asparagine, aspartic acid, glutamic acid and glycine. Also, the effects of reaction time, pH and solution concentration were observed. Analysis of crystals was done by FE-SEM, XRD, FT-IR equipments. FE-SEM was used in order to analyze morphology and crystal size. XRD was used to measure peak intensities and presence of CaCO_3 crystal. Two kinds of crystals were confirmed by FT-IR spectrum. Crystal distribution with reaction time was identified with measured peak areas of XRD and FT-IR data.

Key words: Calcium Carbonate, Crystallization, Biomineralization, Amino acids

1. 서 론

탄산칼슘(calcium carbonate)은 풍부한 광물 자원 중 하나이며, 이에 관한 연구의 역사는 오랜 세월 동안 계속되고 있다. 일반적으로 탄산칼슘은 제조 방법에 따라 원석의 파분쇄에 의해 얻어지는 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)과 화학적인 침전 반응에 의해 얻어지는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 나눌 수 있다[1]. 불균일한 형태나 크기를 가진 다른 탄산칼슘에 비해 침강성 탄산칼슘은 비교적 일정한 크기와 균일한 형태를 이루

고 효과적인 성질을 가지고 있다. 그리하여 고무의 보강제, 치약, 광택제, 페인트, 가죽의 안료, 에나멜, 락카, 프린트 잉크, 화장품, 제지공업 등 각종 산업에서 다양한 용도로 사용되고 있다[2]. 또한 근래 산업에서는 침강성 탄산칼슘의 수요와 그 다양성이 증가함에 따라 형태, 구조, 크기, 비표면적, 백색도, 흡유성, 순도 등의 수많은 변수들을 정확히 제어함으로써 탄산칼슘입자를 응용하고 있다[3].

탄산칼슘은 반응 초기 무정형의 탄산칼슘(amorphous calcium carbonate(ACC))에서 칼사이트, 아라고나이트, 베타라이트의 세 가지 결정 구조로 결정화될 수 있다. 칼사이트의 결정은 직사각형 모양이며, 아라고나이트 결정은 바늘 모양, 베타라이트는 원형 모양으로 각각의 독특한 형태를 지니고 있다. 칼사이트는 대기상에서

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ihkim@cnu.ac.kr

안정한 타입이며, 높은 pH와 낮은 온도에서 결정이 잘 형성된다. 아라고나이트와 베타라이트는 칼사이트에 비해 상대적으로 불안정하며 낮은 pH와 높은 온도에서 결정 형성이 쉽게 이루어진다. 결정 형태 변화는 상전이에 의해서 이루어지며, 반응이 지속됨에 따라 자체적으로 재결정이 일어나 안정한 상태의 결정(calcite)으로 변형된다[4]. 본 실험에서 첨가되는 아미노산은 아라고나이트 결정을 생성하지 않으며, 오직 칼사이트와 베타라이트 결정만을 형성한다.

침강성 탄산칼슘의 제조방법에는 기체와 액체반응, 액체와 액체 반응으로 구분된다. 기-액 반응법은 대표적으로 수산화칼슘수용액에 이산화탄소를 흡수시켜 결정을 형성하는 반응이며[5], 액-액 반응법으로 CaCl_2 - Na_2CO_3 반응이 대표적이며 침강성 탄산칼슘의 형성이 매우 원활하다[6]. 침강성 탄산칼슘은 침전 형성 시, 용액의 조성, pH, 온도, 과포화도, 교반 속도, 첨가 이온, seed의 첨가의 영향에 따라 결정의 형상 및 입자 크기가 달라진다.

탄산칼슘 결정화 반응에 아미노산을 첨가하거나 기타 다양한 첨가제를 사용하여 탄산칼슘 결정의 성질이나 형태, 특성 등을 연구한 자료는 매우 많다. 탄산칼슘의 Biomineralization 반응을 위해 여러 가지의 아미노산을 첨가한 문헌을 살펴보면, 탄산칼슘 용액에 글루탐산이 첨가되면 베타라이트 상을 안정하게 만들며[7], 아스파르트산도 역시 베타라이트를 형성할 수 있고, 형성된 결정을 안정하게 유지한다[8]. 충분한 양의 아미노산이나 글리신의 첨가는 탄산칼슘 결정화 반응에서 베타라이트의 침전물을 발생시킨다[9]. Silk fibroin은 글리신 이외에 18종의 아미노산이 첨가된 복합 단백질로 인체의 생리 작용과 신진대사를 원활하게 하는데 도움을 준다[10]. 대부분의 탄산칼슘 결정에 첨가된 아미노산은 베타라이트 형성에 효율적이며, 베타라이트 결정이 오래 유지되도록 한다.

본 연구에서는 다양한 단일 아미노산과 아미노산의 혼합물인 Silk fibroin을 첨가하여 탄산칼슘 결정의 형태 및 반응 시간에 따른 결정의 분포 변화를 조사하고자 하였다. 반응 시간, 용액의 pH 변화, 용액의 농도, 첨가제의 종류와 그 양의 변화에 따른 탄산칼슘 결정의 변화를 연구하였다. 여러 가지 반응 조건에서 합성한 탄산칼슘의 형태를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 결정 구조는 X선 회절 분석기(XRD)로 분석하였으며, 분광학적 분석 방법으로 푸리에 변환 적외선 분광광도계(FT-IR)를 사용하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 방법

아미노산의 영향을 알아보기 위한 결정화 시약으로 염화칼슘(주) 동양화학, 85.0%, calcium chloride(for drying)), 탄산나트륨(석산약품, 99.0%, sodium carbonate, anhydrous), Silk fibroin 성분을 갖는 실크파우더 100 제품(주) 신도바이오실크), 아스파르트산(Fluka, 99.0%, DL-aspartic acid), 글리신(주)동양화학, Aminoacetic acid), 글루탐산(Sigma, 98%, DL-glutamic acid, monohydrate), 아스파라긴(Fluka, DL-asp-aragine, monohydrate)이 사용되었고, biomineral이 합성되었다. 한편, pH 조절을 위해 0.1 M의 염화수소(동양화학, 35.0%)와 0.1 M의 수산화나트륨(Sigma, U.S.A)을 3차 증류수를 이용하여 제조하였다. 반응에 사용된 반응기는 파이렉스 유리로 제작된 직경 11 cm, 높이 14 cm인 1 L 용량의 원통형 용기이며, 반응용액의 온도를 유지하기 위해 항온조(Polystat, U.S.A, Model No. 12105-30)를 사용하였다. 반응 용액의 혼합과 균일한 반응을 유지시키기 위해

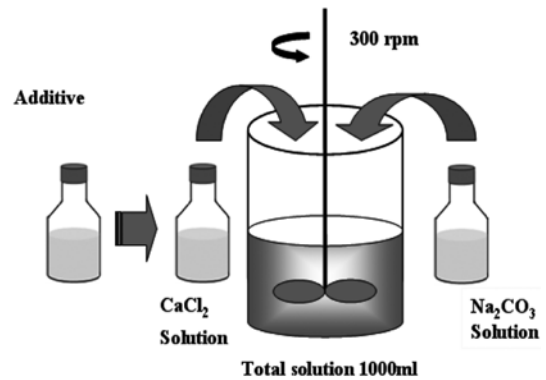


Fig. 1. Schematics of the experimental setup.

Table 1. Experimental conditions for CaCO_3 biomaterial crystallization

Experiment	pH	mol/L	Additive
1	7.0	0.1	-
2	7.0	0.1	glycine 1g
3	8.5	0.05	-
4	8.5	0.05	silk fibroin 1g
5	8.5	0.05	silk fibroin 2g
6	8.5	0.05	silk fibroin 3g
7	10.0	0.1	glutamic acid 1g
8	10.0	0.1	asparagine 1g
9	10.0	0.1	aspartic acid 1g

회전직경이 3 cm인 교반기를 사용하였고, pH와 온도를 pH meter (Sulzer Innotec AG, Germany)로 측정했다.

50 mM의 염화칼슘 500 mL와 50 mM의 탄산나트륨 500 mL를 3차 증류수를 이용하여 제조하였다. 제조된 50 mM 탄산나트륨 용액을 반응조에 넣은 후 교반시킨 다음 빠르게 50 mM 염화칼슘 용액을 넣었다. 실험은 실온(25 °C)에서 300 rpm의 회전속도로 24시간 수행하였다. 합성된 침강성 탄산칼슘은 먼저 현탁액 상태로 30 mL 씩 적당 시간에 채취하였으며 0.45 μm 막 필터를 사용하여 액과 결정을 여과하고 분리된 결정을 오븐에 넣어 50 °C로 건조시켰다. 건조된 분말을 분쇄하여 탄산칼슘 분석시료를 제조하였다.

그리고 탄산칼슘 용액에 다양한 아미노산이 첨가되었을 때 어떠한 영향을 주는지를 비교하기 위해 각 첨가제를 다양한 농도로 변화하여 실험을 하였다. 첨가제들은 농도를 조절하여 50 mL의 3차 증류수에 녹였다. 그 후 아미노산 용액과 500 mL의 염화칼슘 용액을 동시에 탄산나트륨 용액에 넣어 결정화 반응을 시작하였다. Table 1에 반응 조건 변화를 정리하였다.

2-2. 분석방법

2-2-1. 장방출 주사전자현미경(FE-SEM)

Jeo사의 JSM-7000F 모델로 분석하였다. 탄산칼슘 침전물의 크기와 형태를 관찰하기 위해 사용하였다. 측정하기 전에 탄산칼슘 파우더를 열처리를 하여 배율은 500~20,000배로 측정하였다.

2-2-2. 다목적 X선 회절분석기(XRD)

Rigaku International corporation(Japan)사의 D/MAX-2200 Ultima/PC 모델로 분석하였다.

2-2-3. 푸리에 변환 적외선 분석기(FT-IR)

Shimadzu사의 Rrestige-21 모델로 분석하였다. 순수한 KBr에 1%

의 탄산칼슘 파우더를 혼합한 후 탄산칼슘 펠렛트를 만들어 측정을 하였다. 측정 범위는 $4,000\sim600\text{ cm}^{-1}$ 에서 분석하여 탄산칼슘 결정의 분포 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Table 1의 실험 1로 pH 7에서 24시간 동안 결정화 반응을 하여 2분, 15분, 2시간, 24시간에 얻어낸 결정을 FE-SEM으로 촬영한 것이다. 이미지의 배율은 1,500 배이다. 반응 시간이 지날수록 전체적인 결정의 크기는 증가하였고, 평균 입도는 $5\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 칼사이트의 결정은 능면체의 구조에서 확실한 직육면체 구조로 변화하였다. A~C까지는 베타라이트의 구조가 관찰되지만, 24시간(D) 후에는 칼사이트만 존재하였다.

Table 1의 실험 2에서 실험 1과 동일한 조건에서 1 g의 글리신을

첨가하여 결정화 실험을 하였다. 이 실험 샘플의 SEM 촬영 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 2와 동일한 시간에서 비교하면 탄산칼슘만의 결정에 비해 글리신이 첨가된 탄산칼슘 결정은 두꺼운 모양으로 생성되었다. 결정 크기는 평균 $7\text{ }\mu\text{m}$ 로 실험 1의 결정보다 크기가 증가하였다.

Fig. 4에서 불안정한 상태인 베타라이트의 결정이 결정화 반응이 진행되면서 어떠한 형태로 소멸되는지를 2분, 15분, 2시간에 걸쳐 SEM으로 관찰하였다. Table 1의 실험 1은 (A), 실험 2는 (B)로 정리하였다. 글리신이 첨가되지 않은 탄산칼슘 결정 중의 한 형태인 원형 모양의 베타라이트는 반응 초기에는 거의 완벽한 둥근 형태를 유지하지만 반응 시간이 증가할수록 표면에 작은 구멍이 생기면서 분해되었다. 글리신이 첨가된 결정(B)에서는 반응 초기부터 표면이 거칠고 분해가 진행되고 있다는 것을 확인할 수 있다. 전체적으로 표면이 빨리 분해되고 반응 시간 2시간에는 거의 베타라이

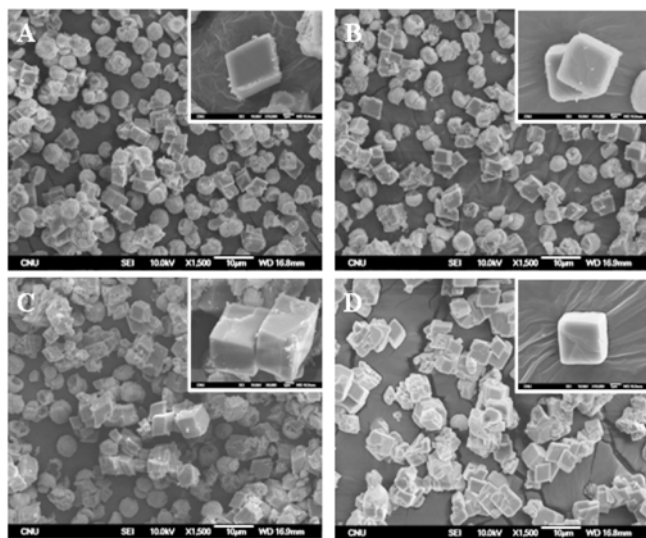


Fig. 2. Morphological changes of CaCO_3 with time, crystallized at pH = 7.0; (A) $t = 2\text{ min}$; (B) $t = 15\text{ min}$; (C) $t = 2\text{ hr}$; (D) $t = 24\text{ hr}$.

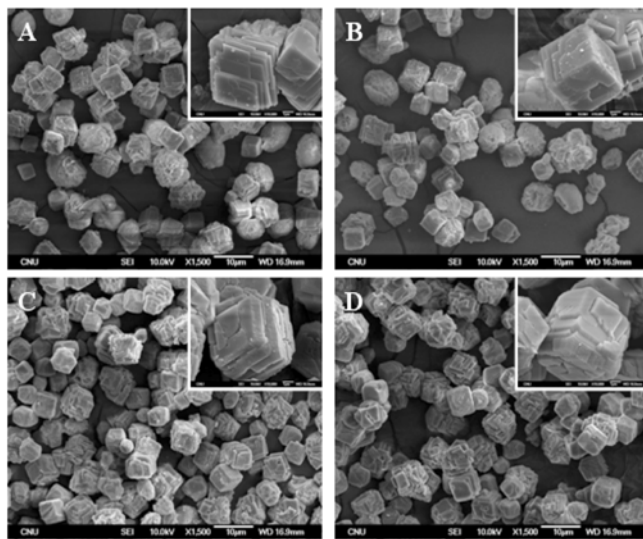


Fig. 3. Morphological changes of glycine added CaCO_3 , crystallized at pH = 7.0; (A) $t = 2\text{ min}$; (B) $t = 15\text{ min}$; (C) $t = 2\text{ hr}$; (D) $t = 24\text{ hr}$.

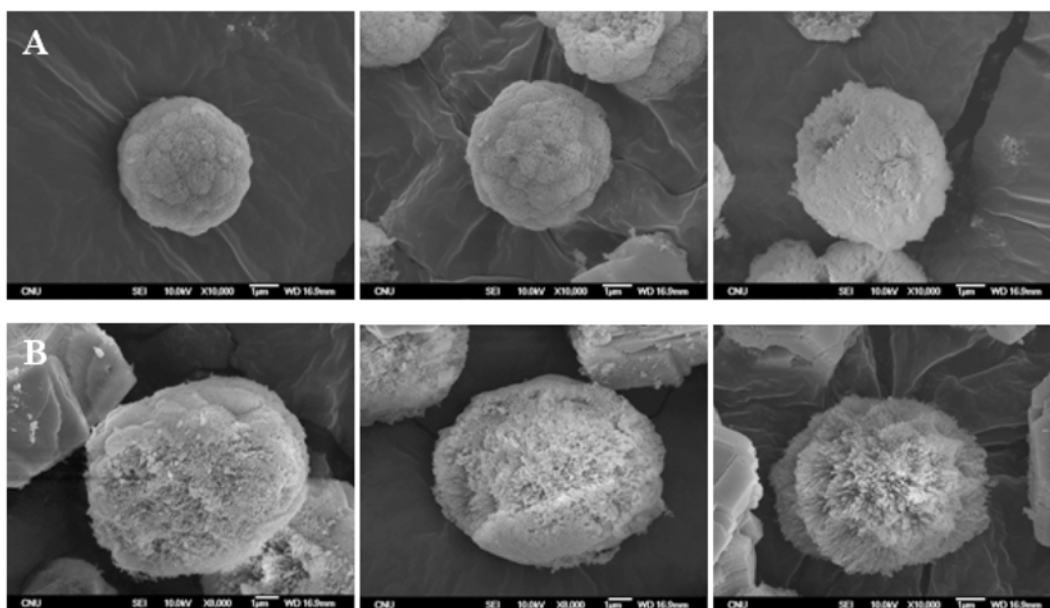


Fig. 4. Polymorphism of CaCO_3 vaterite at $t = 2\text{ min}$, 15 min and 2 hr . (A) without, (B) with glycine.

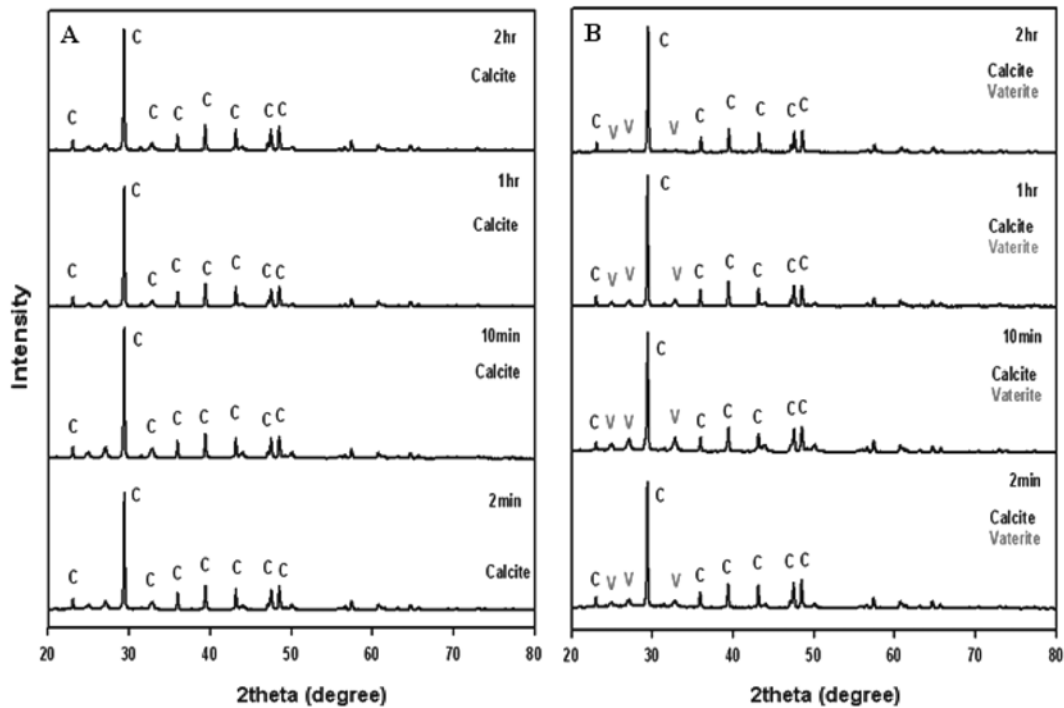


Fig. 5. The change of X-ray diffraction patterns of calcium carbonate, crystallized at pH = 8.5; (A) without, (B) with silk fibroin.

트 형태를 유지하지 못하였다. 글리신이 첨가되지 않은 베테라이트 결정의 크기는 평균 입도가 $5.5 \mu\text{m}$ 이며, 첨가된 후에는 $8.3 \mu\text{m}$ 이다. 칼사이트와 마찬가지로 베테라이트 역시 글리신이 첨가되면 첨가되지 않은 결정의 크기가 증가하는 것을 확인하였다.

첨가제로 1 g의 Silk fibroin을 사용하여 pH 8.5에서 결정화 실험을 하였다. 이 결정의 XRD 패턴은 Fig. 5의 (B)와 같다. (A)는 Silk fibroin을 첨가하지 않은 탄산칼슘의 XRD 패턴으로 반응 중 얻은 여러 시료를 분말로 하여 분석을 하였다. 오직 칼사이트만을 생성하며 앞서 실험 1과 2의 pH 7에서 나타난 베테라이트는 존재하지 않았다. pH가 낮을수록 불안정한 베테라이트가 생성되기 좋은 환경이 되는 것으로 생각된다. XRD 패턴은 반응 시간에 따라 큰 변화가 없었다. 반면에 (B)에서는 베테라이트가 생성된 것을 확인할 수 있다. 반응 시간이 증가할수록 베테라이트의 피크는 약해지지만 반응 후 2시간에서도 미세하게 베테라이트 피크를 확인할 수 있다. Silk fibroin의 첨가는 불안정한 베테라이트의 생성을 촉진함을 알 수 있다.

Fig. 6은 Table 1의 4~6 번에서 XRD 피크를 아래의 식 (1)을 이용하여 칼사이트의 비율을 계산하였다. 식 (1)은 Rao가 제안[11]하였으며, 이 식으로 두 polymorph의 XRD 피크 강도(I)값을 구하여 생성된 결정에서 베테라이트와 칼사이트 polymorph 비를 계산할 수 있다. 칼사이트의 결정 비율을 Xc로 나타내었다.

$$X_c = \frac{I_{104(C)}}{I_{104(C)} + I_{110(V)} + I_{112(V)} + I_{114(V)}} \quad (1)$$

1 g의 Silk fibroin의 첨가는 반응 시간 10분까지 칼사이트의 감소를 보이지만 그 후에는 계속 증가하는 것을 관찰할 수 있다. Kim 등의 연구에 의하면 탄산칼슘 반응에서 10분에 감소하던 칼사이트 결정이 다시 증가하는 것을 확인하였다[12]. Silk fibroin의 농도 변화에도 불구하고 탄산칼슘의 칼사이트와 베테라이트 비율과 10~15

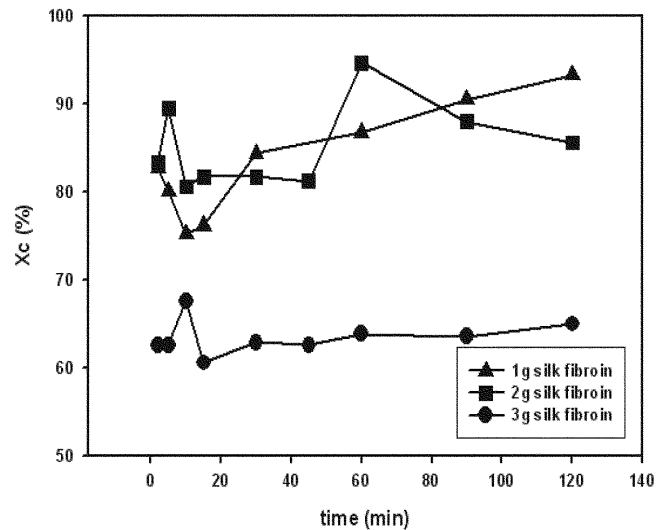


Fig. 6. The change of ratio of calcite and vaterite with reaction time from XRD patterns.

분 사이에서의 큰 변화가 일어나는 것으로 생각된다. 2 g의 Silk fibroin의 첨가는 Xc 값은 1 g의 Silk fibroin의 첨가와 유사하지만 증가와 감소를 반복하는 경향을 보였다. 그에 반해 3 g의 Silk fibroin이 첨가된 반응에서는 반응 초기에는 약간의 증가를 보이다 반응 15분까지 감소하여 서서히 증가하는 것이 확인된다. Xc 값은 1~2 g의 Silk fibroin이 첨가된 반응에 비해 비교적 낮은 수치를 나타냈다. Silk fibroin의 첨가량이 증가할수록 베테라이트의 결정 형성에 유리한 조건을 주어 상대적으로 칼사이트의 결정수가 감소하는 것으로 사료된다.

탄산칼슘의 반응 시간에 따른 IR 피크의 변화는 Fig. 7이다. $1,423 \text{ cm}^{-1}$ 에서 CO_3^{2-} 의 피크, $1,083 \text{ cm}^{-1}$ 와 711 cm^{-1} 에서 칼사이트의 특

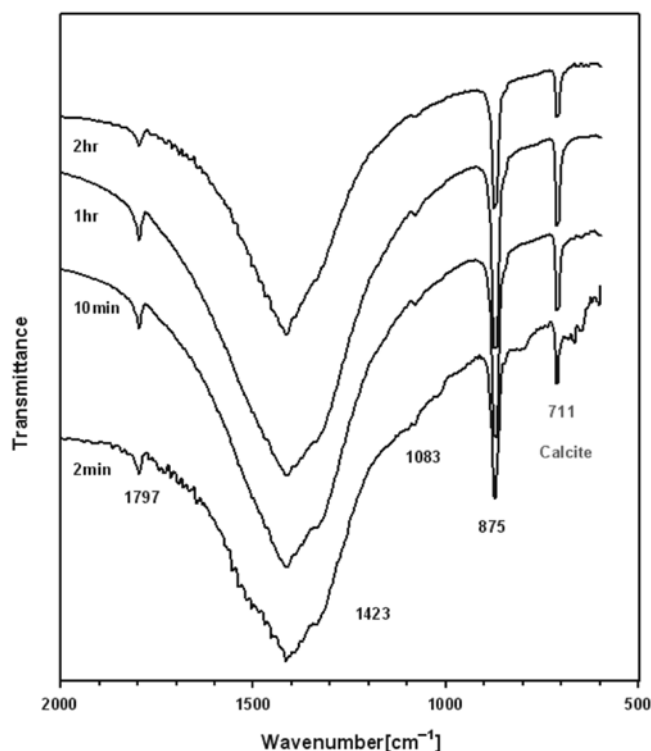


Fig. 7. Time course of FT-IR spectra of calcium carbonate crystals.

정 피크가 나타난다. 10분과 1시간 샘플의 칼사이트 피크 투과도가 2분과 2시간 샘플의 피크 투과도에 비해 상대적으로 높고 오직 칼사이트 피크만이 나타났다. Fig. 1의 실험 1은 pH가 7이며, 베타라이트 결정의 생성을 보였다. 하지만 Fig. 7(실험 3)에서 pH가 8.5 이고 베타라이트 결정의 생성이 보이지 않았다. pH가 낮을수록 베타라이트 결정의 생성에 유리하며, 높을수록 칼사이트 결정의 생성에 유리함이 관찰되었다.

Fig. 8은 1g의 Silk fibroin을 첨가하여 실험한 결과이며 칼사이트 피크와 함께 베타라이트 피크(748 cm⁻¹)가 나타났다. 칼사이트 피크는 반응 시간이 지날수록 증가하였으며, 베타라이트 피크는 반응 초기에 약간의 증가를 보이나 그 후 계속 감소하였다. Fig. 7과 Fig. 8의 FT-IR data는 앞서 나온 XRD의 결과와 동일하며, Silk fibroin의 첨가가 베타라이트 결정의 형성에 도움을 주는 것을 확인할 수 있다.

앞서 나온 FT-IR data의 칼사이트와 베타라이트의 피크 크기를 측정하여 시간에 따른 결정 분포의 변화를 확인하고자 하였다. Fig. 9에서는 여러 농도의 Silk fibroin 첨가 실험에서 칼사이트와 베타라이트 피크의 상대적인 비율을 계산하기 위해 식 (2)를 사용하여 Xc (칼사이트 분율)을 구하였다.

$$X_c = \frac{\text{Calcite peak area}}{\text{Calcite} + \text{Vaterite peak area}} \quad (2)$$

식 (2)를 사용하여 반응 시간에 따른 칼사이트 분율의 계산 결과에서 1g의 Silk fibroin이 첨가되었을 때, 반응 시간 15분을 전환점으로 하여 칼사이트 결정의 감소가 증가로 변하는 것을 확인하였다. 2g의 Silk fibroin이 첨가된 경우에는 Xc 값은 1g이 첨가된 실험과 비슷한 시점에서 변화하였으며 70~80% 정도의 칼사이트

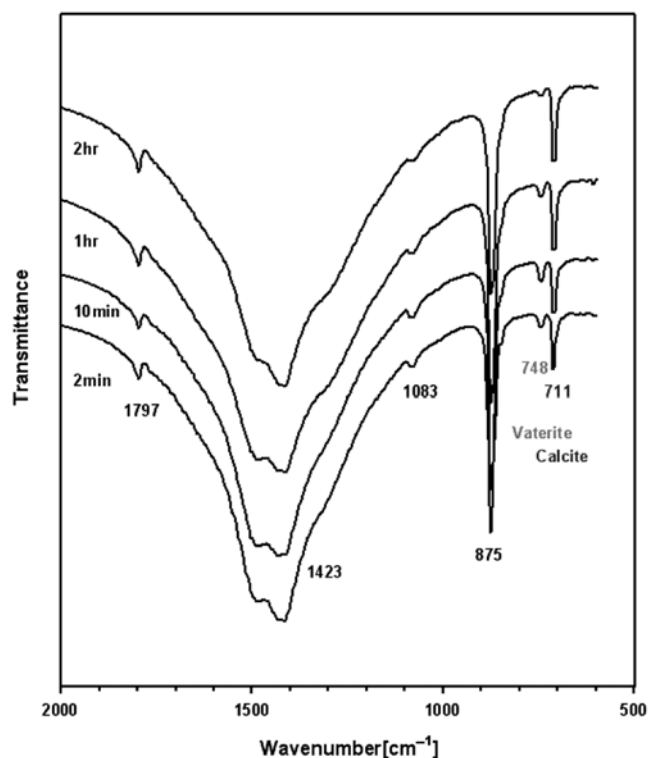


Fig. 8. Time course of FT-IR spectra of calcium carbonate crystal with 1 gram silk fibroin.

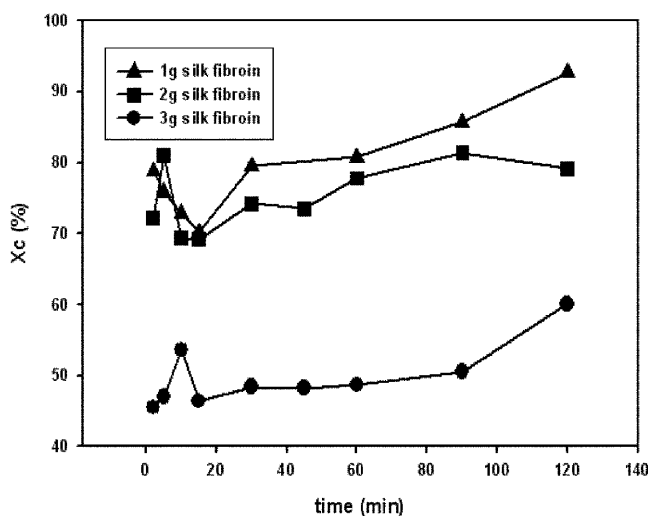


Fig. 9. The change of ratio of calcite and vaterite with reaction time from IR spectra.

트의 분포를 나타냈다. 3g이 첨가되면 2g의 첨가에 비해 칼사이트의 양이 크게 감소하였고, 반응 초기부터 10분까지 칼사이트의 증가를 보이고 15분까지 감소한 후 서서히 증가되는 경향을 띄었다. Fig. 6의 XRD 결과와 비교해 보면, 1g과 3g의 첨가제는 거의 유사한 결과를 나타냈지만 2g에서 약간 다른 경향을 보여 반응 시간 10분을 전환점으로 삼는 것을 확인할 수 있다.

반응 시간 2시간일 때, 첨가된 아미노산에 따른 FT-IR 피크를 비교하였다(Fig. 10). 글리신(Gly), 아스파르트산(Asp), Silk fibroin이 첨가된 실험에서 베타라이트 피크와 칼사이트 피크가 나타났지만,

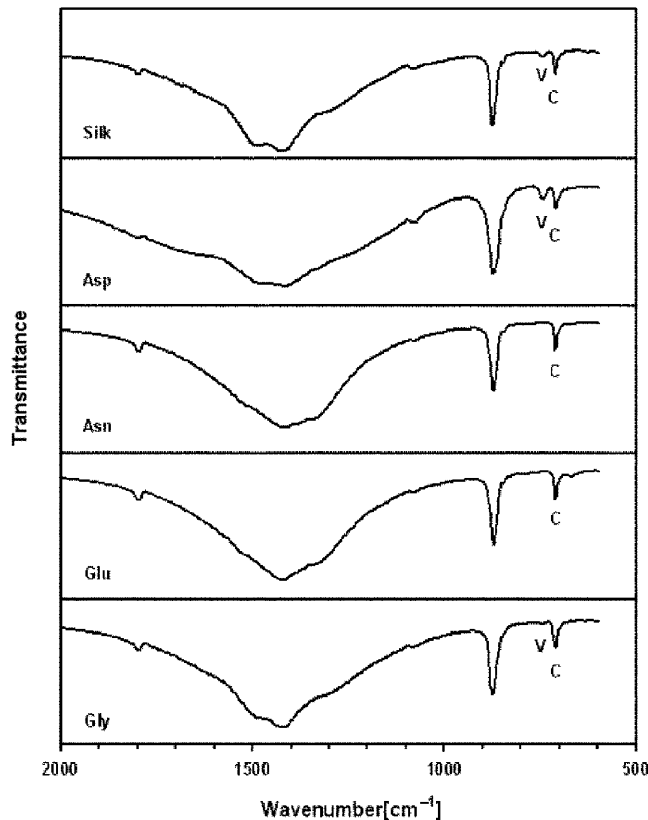


Fig. 10. FT-IR spectra of CaCO_3 particles obtained in the presence of different amino acids at 2 hours.

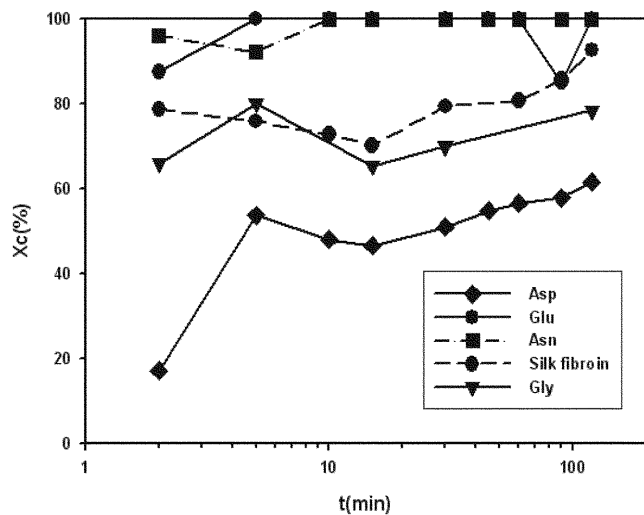


Fig. 11. The ratio change of calcite and vaterite with time according to additives from IR spectra.

아스파라긴과 글루탐산에서는 오직 칼사이트의 피크만 나타났다. 베테라이트 피크는 아스파르트산에서 가장 높은 것이 관찰되며, 다른 첨가제에 비해 많은 양의 베테라이트 결정을 생성하였다.

Fig. 11에서 IR data를 이용한 칼사이트와 베테라이트의 비율이 시간과 첨가제 종류에 따라 변하는 양상을 보였다. 글루탐산(Glu)과 아스파라긴(Asn)이 첨가된 CaCO_3 결정에서 베테라이트가 거의 존재하지 않았고, Silk fibroin과 글리신(Gly), 아스파르트산(Asp)이

첨가된 CaCO_3 결정에서 베테라이트가 비교적 초기에 많이 존재하였다.

4. 결 론

다양한 아미노산을 첨가하여 탄산칼슘 결정의 Polymorphism 변화를 연구하였다. 첨가된 아미노산은 베테라이트 결정을 형성하는데 도움을 주었다. 첨가된 아미노산 중에 아스파르트산이 베테라이트 결정의 형성에 가장 효과적이며, 아스파라긴이 가장 비효율적이었다. Silk fibroin의 양이 증가할수록 베테라이트의 양이 증가하는 경향을 보였다.

반응 시간에 따른 탄산칼슘 결정 중 칼사이트 비의 변화는 10~15분 사이에서 주목할 만하다. 반응 초기에 칼사이트가 감소하며, 10~15분 사이에 칼사이트가 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 반응 초기에 생성되는 ACC가 불안정한 베테라이트로 변환하면서 베테라이트의 증가가 보이지만, 10~15분에 베테라이트는 빠르게 분해되고 안정한 칼사이트로 변화하여 칼사이트의 양이 증가하는 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학특정기초연구에 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, J. W., Kim, J. S., Ahn, J. W. and Han, C., "A Study on of Precipitated Calcium Carbonate Prepared by the Nozzle Method," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(1), 67-72(2006).
2. Lyu, S. G., Sur, G. S. and Kang, S. H., "A Study of Crystal Shape of the Precipitated Calcium Carbonate Formed in the Emulsion State," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(2), 186-191(1997).
3. Hua, T., Wentao, M., Leilei, W., Peng, W., Jiming, H. and Lianxin, C., "Control Over the Crystal Phase, Shape, Size and Aggregation of Calcium Carbonate Via a L-Aspartic Acid Inducing Process," *Biomater.*, **25**, 3923-3929(2004).
4. Gu, C. H., Victor, Y. J. and David, J. W. G., "Polymorph Screening: Influence of Solvents on the Rate of Solvent-mediated Polymorphic Transformation," *J. Pharm. Sci.*, **90**(11), 1878-1890(2001).
5. Junwu, X., Yingchun, Z., Yanyan, L., Huijuan, L., Yi, Z., Fangfang, X. and Lanzhou, W., "Vaterite Selection by Chitosan Gel: An Example of Polymorph Selection by Morphology of Biomacromolecules," *Cryst. Growth. Des.*, **8**(8), 2887-2891(2008).
6. Jun, K., Norimasa, S., Masao, K., Keiji, S. and Nobuyuki, A., "Formation Process of Calcium Carbonate from Highly Supersaturated Solution," *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 419-423(2002).
7. Manoli, F. and Dalas, E., "Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Glutamic Acid," *J. Cryst. Growth*, **222**, 293-297(2001).
8. Xie, A. J., Shen, Y. H., Zhang, C. Y., Yuan, Z. W., Zhu, X. M. and Yang, Y. M., "Crystal Growth of Calcium Carbonate with Various Morphologies in Different Amino Acid Systems," *J. Cryst. Growth*, **285**, 436-443(2005).
9. Shivkumara, C., Preetam, S., Asha, G. and Hegde, M. S., "Synthesis of CaCO_3 by Direct Precipitation Using Glycine and L-

- Alanine as Agents," *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1455-1460(2006).
10. Kanakis, J. and Dalas, E., "The Crystallization of Vaterite on Fibrin," *J. Cryst. Growth*, **219**, 277-282(2000).
11. Rao, M. S., "Kinetics and Mechanism of the Transformation of Vaterite to Calcite," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1414-1417(1973).
12. Kim, W. S., Izumi, H. and Kim, W. S., "Polymorphic Change of Calcium Carbonate During Reaction Crystallization in a Batch Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2650-2657(2004).