

XRD 피크 면적을 이용한 탄산칼슘 결정 형태의 정량분석

박영철[†]

경상국립대학교 화학공학과
52828 경남 진주시 진주대로 501
(2022년 3월 31일 접수, 2022년 5월 26일 수정본 접수, 2022년 6월 20일 채택)

Quantitative Analysis of Calcium Carbonate Polymorphs by Peak Area of XRD

Young-Cheol Bak[†]

Department of Chemical Engineering / Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,
501 Jinju-daero Jinju, 52828, Korea

(Received 31 March 2022; Received in revised from 26 May 2022; Accepted 20 June 2022)

요 약

탄산칼슘은 반응 초기 무정형의 탄산칼슘 ACC (amorphous calcium carbonate)에서 calcite, aragonite, vaterite의 세 가지 결정 형태로 변한다. 결정구조의 차이에 따라 물성이 달라지고, 이들 특성을 활용하여 다양한 분야에 응용이 가능하다. 따라서 단일 결정 구조를 가진 탄산칼슘 입자의 생성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 XRD 피크 면적을 이용한 탄산칼슘의 결정 형태별 정량분석이 이루어졌다. 순수한 vaterite와 aragonite 결정이 합성되고 이들 표준 시료의 XRD 피크 분포가 분석되었다. Calcite와 vaterite 표준 시료를 혼합 한 시료에 대한 피크 강도를 기준으로 한 경우와 피크 총면적을 기준으로 한 정량분석 값이 비교되었다. f_{sv} (vaterite 전체 피크 면적 기준 보정계수) 평균값은 0.654로 구해졌다. Calcite와 aragonite 표준 시료를 혼합 한 시료에 대한 피크 총면적을 기준으로 한 정량분석에서 f_{sa} (aragonite 전체 피크 면적 기준 보정계수) 평균값은 0.6713로 구하여졌다. 이들 보정계수를 적용하여 탄산칼슘 세 가지 결정에 대한 XRD 피크 총 면적을 기준으로 한 정량분석식 Eq. (24)~Eq. (32)이 제안되었고, 각 결정 사이의 중복 구간을 고려한 세 가지 결정에 대한 diffraction angle 구간 범위를 정하였다. 세 가지 표준 시료를 혼합한 시료에 대하여 XRD 분석을 하고 피크 면적 기준 정량분석치와 피크 높이 기준 분석치를 비교하였다.

Abstract – Calcium carbonate (CaCO_3) exhibits three polymorphs: calcite with arhombohedral, vaterite with a spherical, and aragonite with a needle-like structure. Qualitative and quantitative analyses of the morphology of CaCO_3 are very important to investigate the synthesis of single-crystal vaterite and aragonite. In this work, the polymorphs of calcium carbonate were quantitatively analyzed using XRD. Pure vaterite and pure aragonite were synthesized and the peak distribution of a single phase was analyzed. The vaterite fraction of a mixture of calcite and vaterite was calculated based on the intensity of a specific diffraction peak, and compared to the results based on the peak area. The mean value of f_{sv} (the correction factor for the peak area of vaterite) was 0.654. The phase analysis of calcite-aragonite mixtures was performed, and the mean value of f_{sa} (the correction factor for the peak area of aragonite) was obtained as 0.6713. Using these factors, Eq. (24)–Eq. (32) for the quantitative analysis based on the total peak area of XRD were derived to calculate the phase contents of ternary phase CaCO_3 . And three-component XRD section was defined considering overlapping sections.

Key words: Calcium carbonate, Calcite, Vaterite, Aragonite, XRD, Quantitative analysis

1. 서 론

탄산칼슘은 연간 15만톤 규모의 국내 시장을 확보하고 있고 고무, 플라스틱용 고급 충전제, 페인트 용 혼합제, 제지용 충전제 등

으로 사용 범위가 넓은 무기 화합물이다.

탄산칼슘은 반응 초기 무정형의 탄산칼슘 ACC (amorphous calcium carbonate)에서 calcite, aragonite, vaterite의 세가지 결정 형태로 변한다. Calcite의 결정은 직육각형 모양이며, aragonite 결정은 바늘 모양, vaterite는 원형 모양의 결정을 가지고 있다. 이들 중 calcite가 가장 안정된 결정 구조이고 aragonite와 vaterite는 불안정한 결정 구조를 가지고 있어 대기 중 장시간 노출되면 calcite형으로 변환된다. 이들 변화 요건은 pH와 온도 등의 영향을 받으므로 Gibbs free energy 상태에 따른 결정 형질 변화로 표시된다[1,2].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ycbak@gnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

결정구조의 차이에 따라 물성이 달라지고, 이들 특성을 활용하여 다양한 분야에 응용이 가능하다. 따라서 단일 결정 구조를 가진 탄산칼슘 입자의 생성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이를 위하여 XRD, FTIR, Raman Spectroscopy, SEM 등을 이용한 탄산칼슘의 결정 형태별 정성, 정량분석이 이루어졌다. Rao[3]는 vaterite결정이 calcite로 변환되는 과정을 연구하면서 XRD 분석을 이용하여 calcite의 경우 면지수(104)에서의 피크 강도(I_{104}), vaterite의 경우 면지수(110), (112), (114)에서의 강도 (I_{110}), (I_{112}), (I_{114})를 사용하여 정량분석하였다. Dupont 등[4]은 순수한 vaterite를 합성하고 XRD와 IR을 이용하여 피크 형상을 분석하였다. Xie 등[5]은 XRD와 FT-IR을 이용하여 calcite와 vaterite의 정량분석을 행하였다. 여러 연구자들이 calcite와 vaterite 2성분 합성에 관하여 연구하고 분석법을 XRD와 FT-IR을 활용하였다[6,7,8].

Vagenas 등은[9] FT-IR을 이용하여 calcite는 1개의 특성피크, aragonite는 2개의 특성피크, vaterite는 1개의 특성피크 높이를 기준으로 정량분석하였다. Hakanen and Koskikallio[10]는 XRD와 IR을 이용하여 calcite와 aragonite의 정량분석을 하였다. Loftus 등[11]은 FTIR-ART를 이용하여 calcite는 4개, aragonite는 5개의 특성 피크를 가진 흡광도 곡선을 구하고 개별 피크 높이 비를 이용하여 calcite와 aragonite의 정량분석을 하였고, 이들 값을 XRD 분석값과 비교하였다. 여러 연구자들이 calcite와 aragonite의 분석에 XRD를 이용한 특성 피크 높이를 이용하여 정량분석하였다[12,13,14].

3성분에 대한 분석의 경우 IR을 사용하면 중복되는 구간이 나오므로 시료 조제 시 KBr과의 혼합과 분쇄 과정에서 vaterite와 aragonite가 calcite로 전환되는 단점이 있다. Kontoyannis and Vagenas[15]는 XRD와 FT-Raman을 이용한 3성분 정량분석법을 제안하였다. Lyu 등[16]도 XRD를 사용한 특정 피크의 높이를 기준으로 3성분 분석법을 제안하였다.

이와같이 XRD, FTIR의 경우 특정 피크 값을 사용하여 정성, 정량분석을 수행하였으나, Bak[17]의 연구 결과는 calcite형 탄산칼슘의 전형적인 XRD 형상은 전체 면적 분율 1% 이상인 피크가 11개 있다. 2θ 29.54°일 때 피크 강도(I_{104})는 전체 강도 크기의 47% 정도만을 차지하므로 오차가 발생할 염려가 있다. 따라서 본 연구에서는 전체 피크 면적을 기준으로 한 탄산칼슘의 정량분석법에 대하여 살펴보고자 한다. 이들 분석법은 단일 결정 탄산칼슘 입자 제조 분야와 CO₂ 포집 결정화 분야 연구에 활용 될 것이다[1,2,18].

2. 실험

Calcite 표준시료로는 Junsei 시약급 CaCO₃가 사용되었다. Vaterite와 aragonite 표준시료 제조에는 Sam chun 시약급 NH₄Cl, Ca(OH)₂, NH₄OH, Trichloroacetic acid가 사용되었다. 실험은 교반기와 온도계, pH meter가 설치된 1000 cm³ 비이커가 반응기로 사용되었다. 반응기는 항온수조에 담가 항온을 유지하였다.

Vaterite 표준 시료 제조는 다음과 같다. 5 wt.% NH₄Cl 수용액 200 cm³과 2.5 wt.% Ca(OH)₂ 수용액 200 cm³를 혼합 후 상온에서 24 시간 교반 후 거름종이를 사용하여 여과한다. 1000 cm³ 비이커에 여과액을 담고 NH₄OH 16 cm³첨가한다. 반응기를 20 °C 항온조에 담고 400 rpm으로 교반하면서 CO₂ 기체를 1000 cm³/min로 주입하면서 10분간 반응시킨다. 탄산칼슘 결정이 포함된 모액을 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한다. 2차로 증류수로 세척한 후 60 °C 건

조에서 48 시간 건조한다. 건조한 결정은 데시케이터에 보관한다 [19].

Aragonite 표준 시료 제조는 다음과 같다. 34 g Trichloroacetic acid를 증류수 250 cm³에 녹인다. 여기에 10 g CaCO₃를 넣어 완전히 용해시킨다. 이를 증류수로 1,000 cm³ 되도록 희석하여 0.1 M calcium trichloroacetate 수용액을 만든다. 반응기를 97 °C 항온조에 담고 400 rpm으로 교반하면서 8 시간 반응시킨다. 탄산칼슘 결정이 포함된 모액을 여과지를 사용하여 여과한다. 여과액에 염소이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척한 후 실온 건조 후 100 °C 건조조에서 3 시간 건조한다. 건조한 결정은 데시케이터에 보관한다 [20].

Calcite와 vaterite 2성분 혼합분석에서는 calcite 단일 결정 표준 시료에 vaterite 단일 결정 표준 시료 20, 40, 50, 60, 80, 90%를 혼합하여 분석 시료로 사용하였다. calcite와 aragonite 2성분 혼합분석에서는 calcite 단일 결정 표준 시료에 aragonite 단일 결정 표준 시료 10, 20, 40, 50, 60, 80, 90%를 혼합하여 분석 시료로 사용하였다. 3성분 혼합분석에서는 calcite: vaterite: aragonite를 (40:30:30%), (50:30:20%), (20:50:30%), (30:20:50%) 비율로 혼합하여 시료로 사용하였다. 또한 분쇄 시료의 혼합의 영향을 검토하기 위하여 혼합 시료를 자재 유발에 막자로 갈아 섞은 시료도 사용하였다.

결정의 형상 분석을 위하여는 Field-Emission SEM (JEOL사, JSM-7610F)이 사용되었다. 결정 형태를 분석하기 위하여는 XRD (Bruker, D8 Advance A25)가 사용되었고 Cu X-Ray tube (60 kV, 2.2 kW), scan speed 0.5/min, step size는 0.01이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 순수 탄산칼슘 단일 결정 분석

사각기둥 형상을 가진 순수 calcite형 탄산칼슘에 대한 SEM 사진이 Fig. 1에 있다. Fig. 2의 XRD 분석에서 calcite가 100%인 것을 확인할 수 있었다. XRD 분석에서 전체 면적 분율 1% 이상인 피크가 11개 있다. Table 1에 각 피크에 대한 면적 비율을 나타내었는데, 이들 중 면적 분율이 높은 2θ 29.2°~29.9° 구간에서의 비율이 41.3%를 차지하였다. 이 구간의 최대 피크 높이는 2θ 29.54°일 때 나타났고, 피크높이 기준으로 47.3%를 차지하였다.

구형을 띤 단일 vaterite에 대한 SEM 사진이 Fig. 3에 있다. Fig. 4의 XRD 분석에서 vaterite가 100%인 것을 확인할 수 있었다. 9개의

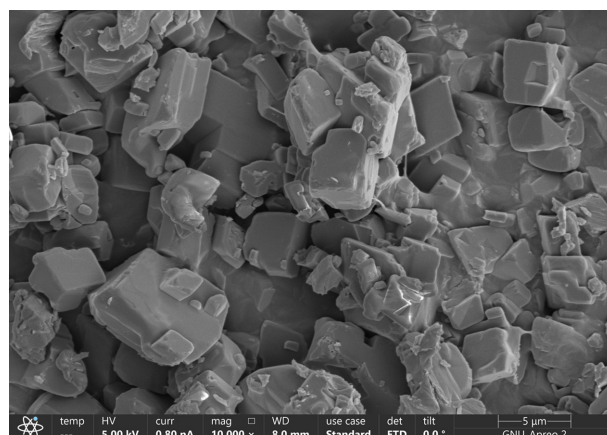


Fig. 1. SEM image of calcite standard sample.

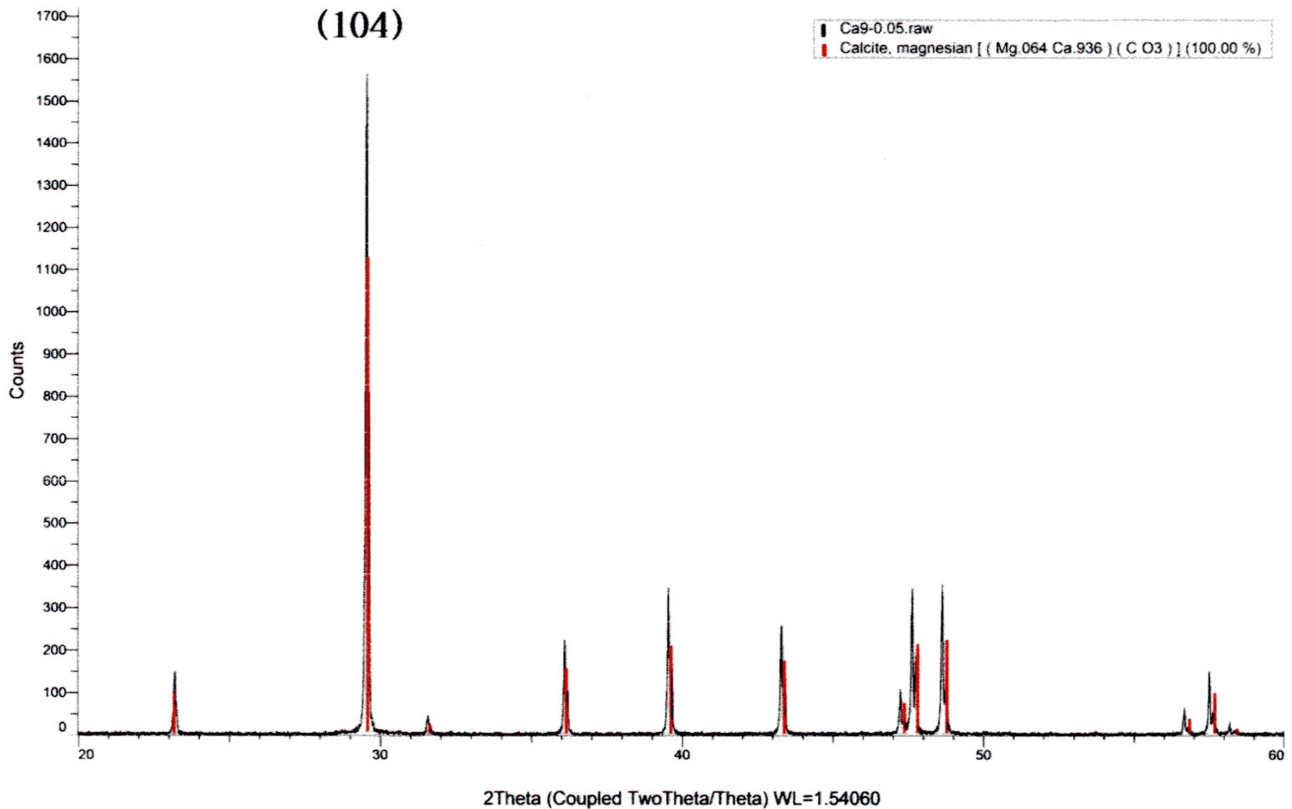


Fig. 2. XRD pattern of calcite standard sample [17].

Table 1. XRD pattern analysis of calcite standard sample

Diffraction angle (deg.)	2 Theta of max. interval intensity (deg.)	Max. interval intensity	%	Interval intensity sum	%
23.07-23.31	23.2	1342	4.15	14407	3.45
26.56-26.71				5130	1.23
28.22-28.33				2346	0.56
29.17-29.92				172,258	41.33
31.49-31.68	29.54	15291	47.34	4,586	1.10
35.59-35.64				783	0.19
35.97-36.29				23,266	5.58
38.93-38.96				465	0.11
39.37-39.75	36.09	2087	6.46	35788	8.59
42.78-42.85				1009	0.24
43.14-43.50				28,794	6.90
43.65-43.74				1,309	0.31
47.11-47.92	43.29	2569	7.95	56,289	13.50
48.41-48.90				42,083	10.09
56.60-56.88				7,043	1.69
57.38-57.76				18,946	4.55
58.15-58.24	47.63	3246	10.05	1,567	0.38
58.32-58.38				767	0.18
				416,836	100

주 피크가 나타났고 이들 피크에 대한 면적 구성을 Table 2에 나타내었다. 최대 구간 면적은 20 32.11°~33.5° 구간에서 22.2% 차지하였다. 이때 구간 최대 높이는 20 32.79°에서 나타났고, 이것은 피크 높이 기준 22.5%를 차지하였다. 최대 피크 높이는 20 27.10°에서 나타났고, 이 부분이 전체 피크 높이 기준에서는 26.5%를 차지하였다. 20 48.67°~50.63° 구간에서는 피크 높이는 높지 않으나 구간 면

적은 18.6% 이었다. 바늘 형상의 순수 aragonite 시료의 SEM 사진은 Fig. 5와 같다. Fig. 6의 XRD 분석에서 aragonite가 100% 인 것을 확인 할 수 있었다. 면적 1% 이상 피크 구간이 15개 있고, 각 구간의 피크 면적 구성은 Table 3과 같다. 여기서 20 45.39°~46.14° 구간이 구간 면적 분율 21.7%이었고, 20 42.68°~43.14° 구간이 13.2%를 차지하였다. 다음 20 38.20°~38.74° 구간이 11.9%, 20 26.02°~

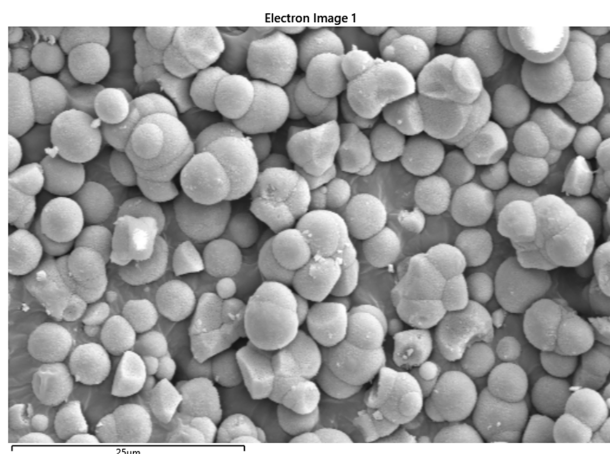


Fig. 3. SEM image of vaterite standard sample.

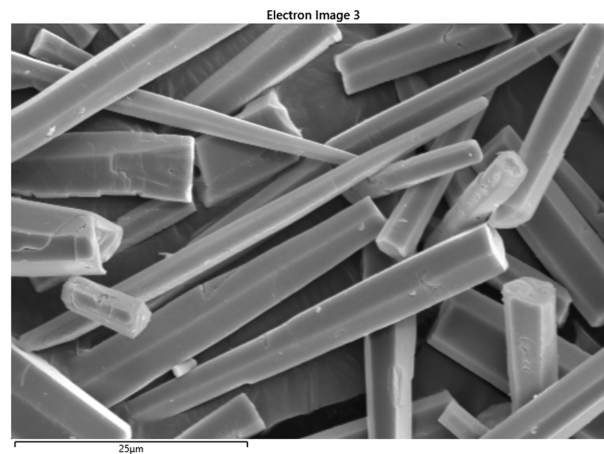


Fig. 5. SEM image of aragonite standard sample.

V53

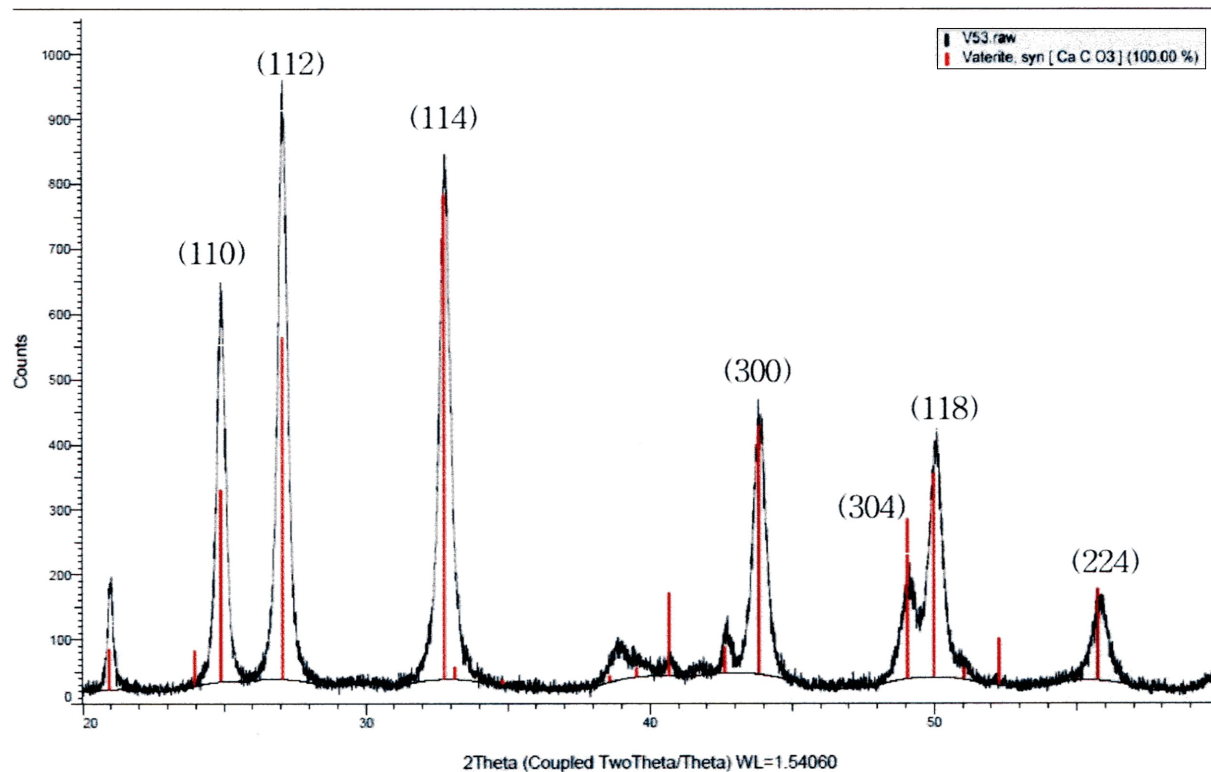


Fig. 4. XRD pattern of vaterite standard sample.

Table 2. XRD pattern analysis of vaterite standard sample

Diffraction angle (deg.)	2 Theta of max. interval intensity (deg.)	Max. interval intensity	%	Interval intensity sum	%
20.85-21.10	20.98	315	6.2	5121	2.1
24.47-25.32	24.96	877	17.4	31509	12.64
26.52-27.60	27.10	1333	26.5	53208	21.35
32.11-33.5	32.79	1132	22.5	55343	22.20
38.62-39.15				5249	2.11
42.5-42.89				4779	1.91
43.23-44.4	43.85	633	12.6	34468	13.83
48.67-50.63	50.02	534	10.6	46328	18.60
55.38-56.29	55.84	209	4.2	13206	5.3
				249211	100

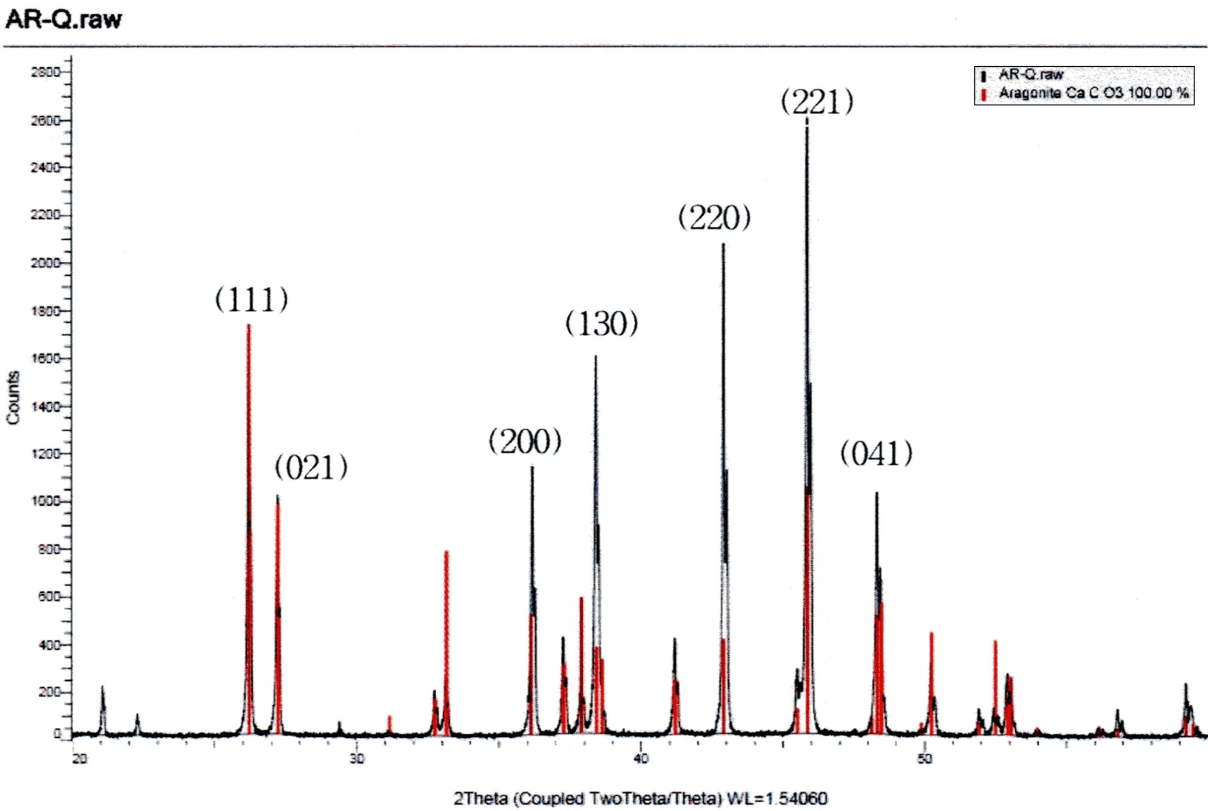


Fig. 6. XRD pattern of aragonite standard sample.

Table 3. XRD pattern analysis of aragonite standard sample

Diffraction angle (deg.)	2 Theta of max. interval intensity (deg.)	Max. interval intensity	%	Interval intensity sum	%
21.02-21.14	21.07	227	1.6	1076	0.9
26.02-26.37	26.22	1702	11.9	21320	9.8
27.03-27.35	27.21	1030	7.2	12969	5.9
32.69-32.87	32.75	208	1.5	2639	1.2
33.04-33.24	33.14	270	1.9	3336	1.5
35.98-36.35	36.19	1156	8.1	16716	7.7
37.16-37.44	37.26	435	3.0	6280	2.9
37.78-38.04	37.88	281	2.0	4325	2.0
38.20-38.74	38.4	1613	11.3	26066	11.9
41.06-41.35	41.20	408	2.9	6444	3.0
42.68-43.14	42.91	2084	14.6	28777	13.2
45.39-46.14	45.86	2610	18.2	47378	21.7
48.10-48.63	48.30	1039	7.3	21432	9.8
50.10-50.40	50.22	328	2.3	5434	2.5
51.87-51.96	51.9	132	0.9	1061	0.5
52.38-52.53	52.43	135	0.9	1562	0.7
52.82-53.12	52.92	280	2.0	5309	2.4
56.77-56.84	56.81	130	0.9	857	0.4
59.14-59.48	59.23	239	1.7	4549	2.1
				218430	100

26.37°와 20 48.1°~48.63° 구간이 9.82%를 나타내었다. 20 35.98~36.35° 구간이 7.7%이었고, 20 27.03°~27.35° 구간이 5.9%이었다. 3개의 순수 결정 탄산칼슘의 XRD 피크의 구간이 중복되는 범위에서 상세히 표시하면 20 26°~28° 구간에서는 Fig. 7과 같이

vaterite가 21.35%점유하는 20 26.52°~27.60° 구간과 aragonite가 존재하는 20 27.03°~27.35° 구간이 중첩되는 것을 볼 수 있다. Fig. 8의 20 31°~34° 구간에서도 vaterite 점유하는 20 32.11°~33.5° 구간과 aragonite가 1.2% 차지하는 20 32.59°~32.87°, 1.5% 차지하는

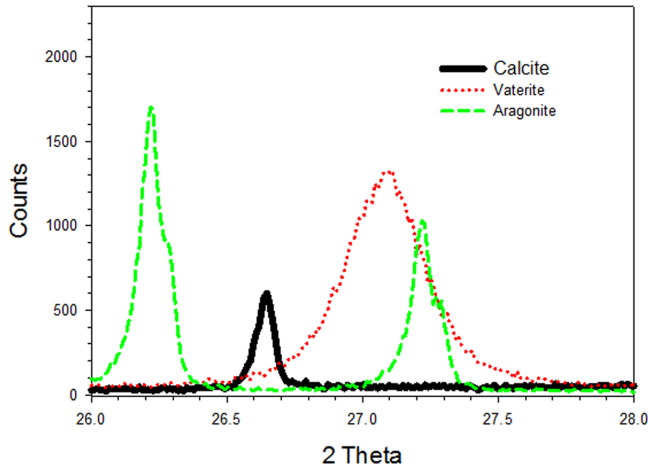


Fig. 7. Detailed XRD pattern of standard samples (2θ : 26°-28°).

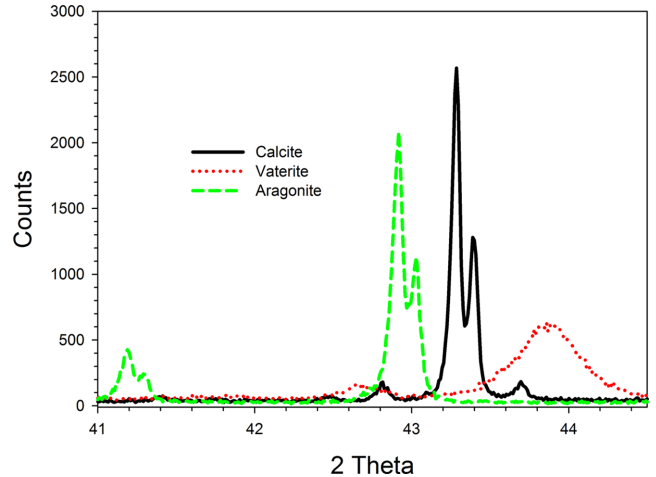


Fig. 10. Detailed XRD pattern of standard samples (2θ : 41°-44°).

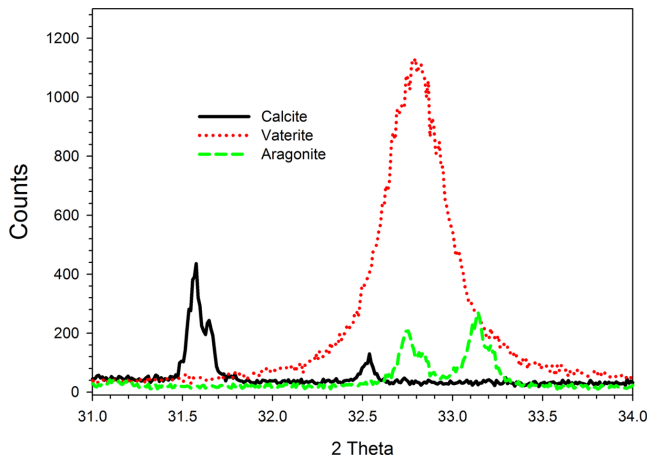


Fig. 8. Detailed XRD pattern of standard samples (2θ : 31°-34°).

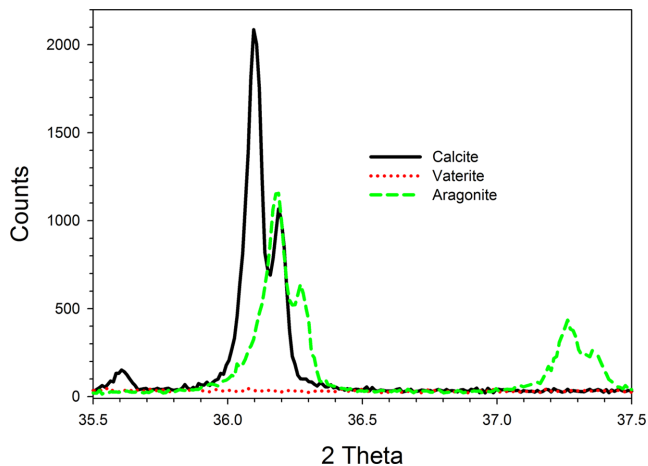


Fig. 9. Detailed XRD pattern of standard samples (2θ : 35.5°-37.5°).

2θ 33.04°~33.24° 구간이 중첩되는 것을 알 수 있다. Fig. 9의 2θ 35.5°~37.5° 구간에서는 calcite 5.58% 점유하는 2θ 35.97°~36.29° 구간과 aragonite 점유 구간인 2θ 35.98°~36.35° 과 중첩된다. Fig. 10과 같은 2θ 41°~45° 구간에서도 aragonite 점유구간 2θ 42.68°~43.14°,

calcite 6.9% 점유하는 2θ 43.1°~43.5° 구간, vaterite 13.8% 점유하는 2θ 43.23°~44.4° 구간을 주의하여 분석하여야 한다.

3-2. Calcite와 vaterite 2성분 혼합 분석

기존의 연구에서는 Calcite와 vaterite 혼합 결정에서 vaterite의 분율 분석법을 XRD의 피크 높이를 기준으로 구하였다. Calcite는 2θ 29.54°에서의 피크 높이(I_{104})값을 기준으로 하고, vaterite는 2θ 24.96°(I_{110}), 2θ 27.10°(I_{112}), 2θ 32.79°(I_{114})의 피크 높이를 기준으로 하여 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$X_V = \frac{I_V}{I_V + f_{pV} I_C} \quad (1)$$

$$X_C = 1 - X_V \quad (2)$$

$$I_V = I_{110} + I_{112} + I_{114} \quad (3)$$

$$I_C = I_{104} \quad (4)$$

$$f_{pV} = \text{correction factor for peak height of vaterite} \quad (5)$$

여기서 I 는 피크의 높이이고, X_V 는 vaterite 분율, X_C 는 calcite 분율이다. f_{pV} 는 calcite와 vaterite사이의 상관계수이다. 식 (1)을 f_{pV} 에 대하여 정리하면 식 (6)과 같다.

$$f_{pV} = \frac{I_V - X_V I_C}{X_V I_C} \quad (6)$$

표준 calcite와 vaterite 결정을 다양하게 혼합하여 XRD 분석을 하고 이들을 사용한 f_{pV} 값을 구한결과 평균값은 0.284이었다. Rao[3]와 Kim[6]은 calcite는 I_{104} , vaterite는 I_{110} , I_{112} , I_{114} , $f_{pV}=1$ 을 적용하였다. Kim 등[7]도 $f_{pV}=1$ 로 적용하여 calcite 함량을 계산하고 FT-IR 분석치와 비교하여 XRD 분석치가 다소 크게 나타났다. Lyu 등[16]은 vaterite 50% 표준시료를 사용하여 $f_{pV}=0.43$ 으로 구하였다. Xie 등[5]은 calcite는 I_{104} , vaterite는 I_{110} 을 적용한 검량선에서 $f_{pV}=0.13$ 값을 얻었다.

본 연구에서는 피크 강도 대신에 피크 면적을 사용하여 vaterite 함량을 식 (7)과 같이 계산하였다.

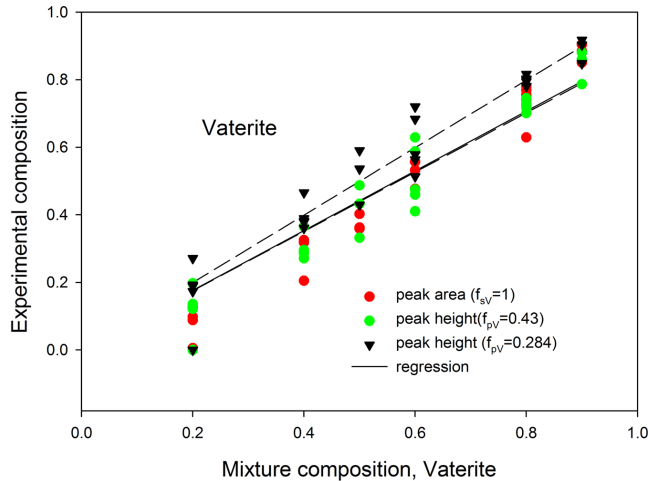


Fig. 11. Experimental composition of vaterite using the peak height.

$$X_V = \frac{S_V}{S_V + f_{sV} S_C} \quad (7)$$

$$X_C = 1 - X_V \quad (8)$$

$$S_V = \text{sum of peak area of vaterite} \quad (9)$$

$$S_C = \text{sum of peak area of calcite} \quad (10)$$

$$f_{sV} = \text{correction factor for peak area of vaterite} \quad (11)$$

$$f_{sV} = \frac{\frac{S_V}{X_V} - S_V}{S_C} \quad (12)$$

Fig. 11에 표준 calcite와 vaterite 결정 혼합물의 XRD 값을 Lyu 등[16]이 구한 $f_{pV}=0.43$ 와 본 연구에서 얻은 $f_{pV}=0.284$ 와 $f_{sV}=1$ 을 적용한 결과를 나타내었다. x축의 mixture composition은 표준 calcite와 표준 vaterite의 혼합비를 나타내고, y축의 experiment composition은 이 혼합 시료를 사용하여 XRD peak pattern을 얻고 여기서 peak height나 peak area를 읽고 각 식에서 계산한 혼합비이다. 여기서 $f_{sV}=1$, $f_{pV}=0.43$ 를 적용한 경우 다소 유사한 계산치가 나왔으나 vaterite 함량이 높은 경우 계산치가 다소 낮게 나타났다. $f_{pV}=0.284$ 를 적용한 경우 보정이 되었으나 f_{pV} 값이 낮아 calcite의 피크 높이에 매우 큰 영향을 받았다. 피크 면적식을 사용한 경우

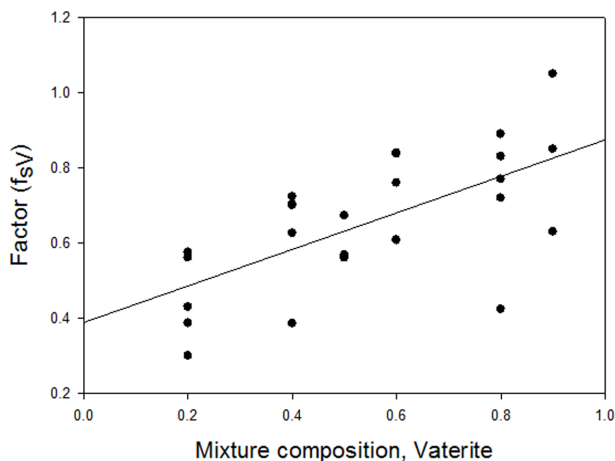


Fig. 12. Factor of calcite and vaterite mixtures using the peak area.

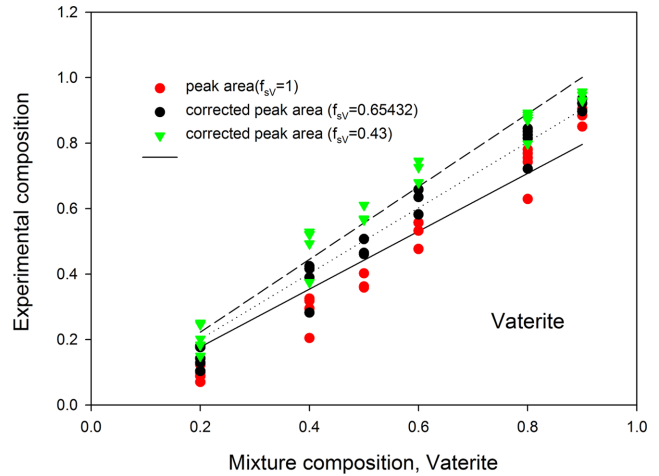


Fig. 13. Experimental composition of vaterite using the peak area.

calcite의 영향을 보정하기 위하여 다양한 표준시료 혼합물에 대한 XRD를 구하고 식 (12)를 사용한 f_{sV} 를 계산한 결과가 Fig. 12와 같다. Vaterite 함유량이 작을 때는 calcite의 영향이 크게 나타나 $f_{sV}=0.4$ 에 접근하였으나, vaterite 함유량이 많을 경우에는 1에 접근하였다 ($r^2=0.423$). 여기서 전체 평균값은 0.654로 구하여졌다. Fig. 13에 f_{sV} 값 1, 0.43, 0.65432를 적용한 XRD 계산 값을 나타내었다. Calcite의 보정 값을 넣지 않은 경우와 비교하여 $f_{sV}=0.65432$ 를 적용한 경우가 양호한 결과를 보였다($r^2=0.9765$).

3-3. Calcite와 aragonite 2성분 혼합 분석

Table 3에서처럼 aragonite는 면적 크기로 2% 이상 되는 피크가 13개 존재하고, 20 26.2°(I_{111}), 20 27.2°(I_{021}), 20 36.2°(I_{200}), 20 38.4°(I_{130}), 20 42.91°(I_{220}), 20 45.86°(I_{221}), 20 48.3°(I_{041})이 주 피크로 나타났다. 기존의 calcite와 aragonite 혼합 결정에서 aragonite의 분율 분석법은 XRD의 피크 높이를 기준으로 구하였다.

$$X_A = \frac{I_A}{I_A + f_{pA} I_C} \quad (13)$$

$$X_C = 1 - X_A \quad (14)$$

$$I_A = \text{peak height for aragonite} \quad (15)$$

$$I_C = I_{104} \quad (16)$$

$$f_{pA} = \text{correction factor for peak of aragonite} \quad (17)$$

Hakanen and Koskikallio[10]은 Calcite는 I_{104} , aragonite는 I_{111} 과 I_{021} 피크 높이를 기준으로 하여 $f_{pA}=0.644$ 를 사용하여 계산하였다. Park 등[13]은 Calcite는 I_{104} , aragonite는 I_{111} 과 I_{221} 피크 높이를 기준으로 하여 $f_{pA}=0.5$ 를 사용하여 계산하였다. Lyu 등[16]은 Calcite는 I_{104} , aragonite는 I_{111} , I_{130} 과 I_{221} 피크 높이를 기준으로 하여 $f_{pA}=0.52$ 를 사용하여 계산하였다. Wada 등[21]은 Calcite는 I_{104} , aragonite는 I_{111} 근처의 피크 면적을 기준으로 $f_{pA}=0.256$ 를 사용하여 계산하였다.

본 연구에서는 피크 강도 대신에 피크 면적을 사용하여 aragonite 함량을 식 (18)과 같이 계산하였다.

$$X_A = \frac{S_A}{S_A + f_{sA} S_C} \quad (18)$$

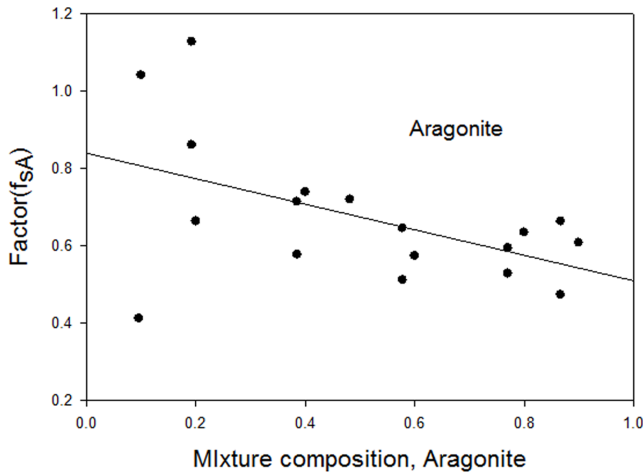


Fig. 14. Factor of calcite and aragonite mixtures using the peak area.

$$X_C = 1 - X_A \quad (19)$$

$$S_A = \text{sum of peak area of aragonite} \quad (20)$$

$$S_C = \text{sum of peak area of calcite} \quad (21)$$

$$f_{sA} = \text{correction factor for peak area of aragonite} \quad (22)$$

$$f_{sA} = \frac{\frac{S_A}{X_A} - S_A}{S_C} \quad (23)$$

Fig. 14에 표준 calcite와 aragonite 결정 혼합물의 XRD 값을 사용하여 식 (23)에서 구한 f_{sA} 를 나타내었다. Aragonite 함량이 낮은 구간에서는 다소 계산치의 분산도가 높으나 aragonite 함량이 40% 이상 넘는 경우 안정적인 경향성을 나타내었다($r^2=0.252$). 이들 평균값은 $f_{sA}=0.6713$ 으로 구하여졌다.

Fig. 15와 같이 f_{sA} 값 0.6713를 적용한 2성분 표준 시료에 대한 aragonite 계산 값은 양호한 결과를 보였다($r^2=0.983$).

3-4. Calcite, vaterite와 aragonite 3성분 혼합 분석

3성분 분석을 위하여서 Kontoyannis and Vagenas[15]는 calcite는 I_{104} , vaterite는 I_{110} , aragonite는 I_{221} 피크 높이를 기준으로 하였다.

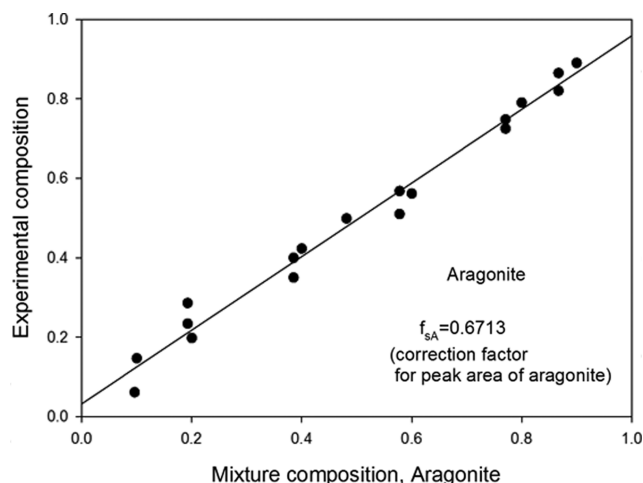


Fig. 15. Experimental composition of aragonite in two-component mixtures using the peak area.

Lyu 등[16]은 calcite는 I_{104} , vaterite는 I_{110} , I_{112} , I_{114} , aragonite는 I_{111} , I_{130} 과 I_{221} 피크 높이를 기준으로 계산하였다.

본 연구에서는 각 결정 성분 피크 면적을 사용하여 식 (7), 식 (18)을 사용하여 성분 함량을 구하였다.

$$X_V = \frac{S_V}{S_V + 0.654S_C} \quad (24)$$

$$X_{CV} = 1 - X_V \quad (25)$$

$$X_A = \frac{S_A}{S_A + 0.6713S_C} \quad (26)$$

$$X_{CA} = 1 - X_A \quad (27)$$

$$N_{sV} = \frac{X_V}{X_{CV}} \quad (28)$$

$$N_{sA} = \frac{X_A}{X_{CA}} \quad (29)$$

$$X_{sC} = \frac{1}{1 + N_{sV} + N_{sA}} \quad (30)$$

$$X_{sV} = \frac{N_{sV}}{1 + N_{sV} + N_{sA}} \quad (31)$$

$$X_{sA} = \frac{N_{sA}}{1 + N_{sV} + N_{sA}} \quad (32)$$

$$X_{sC} = \text{the fraction of calcite based on the peak area} \quad (33)$$

$$X_{sV} = \text{the fraction of vaterite based on the peak area} \quad (34)$$

$$X_{sA} = \text{the fraction of aragonite based on the peak area} \quad (35)$$

에서 구하여졌다.

Calcite와 vaterite, aragonite 3성분을 혼합한 시료의 경우 Fig. 7, 8, 9, 10과 같이 중복 구간이 있어 각 성분의 피크 면적을 계산 할 때 주의를 요한다. 각 성분의 피크 영역을 표시하면 Table 4와 같다.

Fig. 7의 20 26°~28° 구간에서는 Table 2에서처럼 vaterite가 20 26.52°~27.60° 구간에서 21.35% 차지하고 Table 3에서처럼 aragonite가 20 27.03°~27.35° 구간에서 5.9% 차지하고 있다. 따라서 본 해석에서는 20 26.52°~27.16° 구간까지는 vaterite 영역에 포함시키고 20 27.20°~27.35°까지는 aragonite 영역에 포함시켰다. Fig. 8의 20 31°~34° 구간에서는 Table 2에서처럼 20 32.11°~33.5° 구간에서 vaterite가 22.2%, Table 3에서는 aragonite 20 32.69°~32.87° 1.2%, 20 33.04°~33.24° 1.5% 차지하므로 이 구간 전체를 vaterite 영역에 포함시켰다. Fig. 9의 20 35.5°~37.5° 구간에서는 calcite가 20 35.97°~36.29° 구간에서 5.58%, aragonite가 20 35.98°~36.35°에서 7.7% 차지하므로 calcite는 20 35.97°~36.3° 구간, aragonite 점유구간은 20 36.3°~36.41°영역으로 구분하였다.

Fig. 10의 20 41°~44° 구간에서는 vaterite가 20 42.5°~42.89° 구간에서 1.91%, aragonite가 20 42.68°~43.14°에서 13.2% 차지하므로 이 구간을 aragonite 구간에 포함시켰다.

Table 5에 calcite: vaterite: aragonite를 (40:30:30%), (50:30:20%), (20:50:30%), (30:20:50%) 비율로 혼합한 시료와 자재 유발에 막자로 갈아 섞은 시료에 대한 XRD 분석을 시행하고 Table 4의 구간을 적용한 면적 기준으로 구한 탄산칼슘 결정체의 정량분석 결과를 나타내었다. 또한 Lyu 등[16]의 피크 높이를 기준으로 한 계산식에 적용한 계산 결과와 비교하였다. 혼합 비율을 알고 있는 3성분 시료와 XRD 분석치를 사용하여 계산한 값의 차이를 구하고 이들 값의 제

Table 4. XRD pattern range for three-components standard sample

Calcite diffraction angle (deg.)	Vaterite diffraction angle (deg.)	Aragonite diffraction angle (deg.)
	20.85-21.1	
		21.02-21.15
23.07-23.31	24.47-25.32	
	26.52-27.16	26.02-26.37
		27.20-27.35
29.17-29.92		
31.49-31.68	32.11-33.5	
35.58-35.64		
35.97-36.3		36.3-36.41
		37.2-37.3
		37.8-37.98
		38.18-38.77
	38.8-39.15	
39.37-39.75		41.07-41.37
		42.68-42.99
43.01-43.3	43.69-44.4	
		45.72-46.05
47.1-47.92		48.0-48.5
48.5-48.90	48.91-50.03	
		50.05-50.43
		51.90-51.97
		52.5-53.16
	55.38-56.29	
56.60-56.87		
57.39-57.76		
		59.14-59.48

곱치를 사용한 평균편차 값은 calcite와 vaterite의 경우 피크면적을 사용한 경우가 오차가 작았다. 특히 vaterite의 경우 피크 높이를 기준으로 계산 한 결과는 혼합 시료 분율과 큰 차이를 나타내었다. Aragonite의 경우는 피크 높이를 사용한 경우가 다소 오차가 낮게 나타났다. 혼합한 시료와 자체 유발에 막자로 같이 섞은 시료의 경우, 후자의 경우가 다소 오차가 낮게 나타났다. XRD 분석의 경우 FT-IR 분석에 비하여 결정의 분쇄 없이 잘 혼합되어 전체적으로 우수한 분석 결과를 얻을 수 있는 것을 보여 주었다. Calcite에 비하여 vaterite와 aragonite의 경우 다소 오차가 크게 나타났는데 이것은 calcite의 경우 Table 1에서처럼 20 29.2°~29.9° 구간에서의 면적 합 비율이 41.3%를 차지하여 뚜렷한 구분이 되나 vaterite와 aragonite는 Table 2와 Table 3에서처럼 중심이 되는 피크가 여러 개가 있고 피크 간의 중첩 부분이 있어 다소 오차가 큰 것으로 판단된다.

4. 결 론

XRD를 사용한 탄산칼슘 입자의 정량분석을 하기위하여 vaterite와 aragonite 순수 결정을 제조하였다. 순수 Vaterite의 XRD 분석피크 중 총면적의 1% 이상되는 피크는 9개 이었고, 20 32.11°~33.5° 구간에서의 피크 면적 합이 최대이고 전체 피크 면적의 22.2% 이었다. 순수 aragonite의 XRD 분석피크 중 총면적의 2% 이상이 되는 피크는 13개 이었고, 20 45.39°~46.14° 구간에서의 피크 면적 합이 최대이고 전체 피크 면적의 21.7% 이었다. Calcite와 vaterite 표준 시료를 혼합 한 시료에 대한 피크 강도를 기준으로 한 경우와 피크 총면적을 기준으로 한 정량분석 값이 비교되었다. f_{sv} (vaterite 전체 피크 면적 기준 보정계수) 평균값은 0.654로 구해졌다. Calcite와 aragonite 표준 시료를 혼합 한 시료에 대한 피크 총면적을 기준으로 한 정량분석에서 f_{sa} (aragonite 전체 피크 면적 기준 보정계수) 평균값은 0.6713로 구하여졌다. 이들 보정계수를 적용하여 탄산칼슘 세 가지 결정에 대한 XRD 피크 총 면적을 기준으로 한 정량분석 식 Eq. (24)~Eq. (32)이 제안되었고, 각 결정 사이의 중복 구간을 고려한 세 가지 결정에 대한 diffraction angle 구간 범위를 정하였다. 세 가지 표준 시료를 혼합한 시료에 대하여 XRD 분석을 하고

Table 5. Polymorphic composition of three-components sample

		Calcite (%)			Vaterite (%)			Aragonite (%)		
Sample No.	standard	XRD calculated		standard	XRD calculated		standard	XRD calculated		
		total area base	peak height base		total area base	peak height base		total area base	peak height base	
Grinding	1	40	38.9	37.0	30	34.8	28.8	30	26.3	34.2
	2	50	48.1	53.4	30	32.1	23.3	20	19.7	23.2
	3	20	18.2	23.4	50	47.1	38.8	30	34.7	37.8
	4	30	33.6	30.1	20	22.3	18.4	50	44.1	51.6
Mixing	5	40	38.7	44.8	30	26.8	24.1	30	34.6	31.1
	6	50	52.0	57.9	30	33.8	22.1	20	14.3	20.0
	7	20	21.7	24.8	50	44.3	40.3	30	34.0	34.9
	8	30	34.7	31.7	20	23.2	22.2	50	42.2	46.0
for 8 sample			0.74	1.74		1.41	13.89		2.51	1.85
Mean error (E) for 4 sample (#1-#4)			0.62	0.98		1.18	14.18		1.35	2.85
for 4 sample (#5-#8)			0.86	2.50		1.65	13.6		3.67	0.86

$$E = \frac{(\text{standard} - \text{XRD}_{\text{calculated}})^2}{\text{standard}} \times 100$$

이것을 피크 면적 기준 정량분석식과 피크 높이 기준 정량분석 식에 적용하여 비교하였다. 3성분 표준시료 제조에서 막자 사용 혼합 시에도 결정 구조의 파괴 없이 XRD 분석 적용이 가능하고 피크면적 기준 정량분석 식에 적용한 계산 결과가 피크 높이 기준 정량분석 식에 비하여 오차가 감소되었다.

Reference

1. Naka, K., "Delayed Action of Synthetic Polymers for Controlled Mineralization of Calcium Carbonate," *Top Curr. Chem.*, **271**, 119-154(2007).
2. Son, M., Kim, G., Han, K., Lee, M. W. and Lim, J. T., "Developments Status and Research Direction in the Mineral Carbonation," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(2), 141-155(2017).
3. Rao, M. S., "Kinetics and Mechanism of the Transformation of Vaterite to Calcite," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **46**, 1414-1417(1973).
4. Dupont, L., Portemer, F. and Figlarz, M., "Synthesis and Study of a well Crystallized CaCO_3 Vaterite Showing a New Habitus," *J. Mater. Chem.*, **7**(5), 797-800(1997).
5. Xie, A. J., Shen, Y. H., Zheng, C. Y., Yuan, Z. W., Zhu, X. M. and Yang, Y. M., "Crystal Growth of Calcium Carbonate with Various Morphologies in Different Amino Acid System," *J. of Crystal Growth*, **285**, 436-443(2005).
6. Kim, J. H., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by addition of various Amino," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(2), 213-219(2009).
7. Kim, J. H., Song, S. M., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., " CaCO_3 Crystallization with feeding of Aspartic Acid," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(5), 1532-1537(2010).
8. Song, S. M., Seong, B. I., Koo, J. H. and Kim, I. H., "Effect of Aspartic Acid and Lysine on Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal formed by Gas-liquid Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(1), 109-113(2011).
9. Vagenas, N. V., Gatsouli, A., Kontoyannis, C. G., "Quantitative Analysis of Synthesis calcium Carbonate polymorphs using FT-IR Spectroscopy," *Talanta*, **59**, 831-836(2003).
10. Hakanen, E. and Koskikallio, J., "Analysis of Aragonite and Calcite in Precipitated Calcium Carbonate by X-Ray diffraction and Infrared Spectroscopic Methods," *Finn. Chem. Lett.*, 34-37 (1982).
11. Loftus, E., Rogers, K. and Lee-Thorp, J., "A Simple Method to Establish Calcite: Aragonite Ratios in Archaeological Molluscic Shells," *J. Quaternary Sci.*, **30**(8), 731-735(2015).
12. Han, H. K., Jeon, J. S. and Kim, M. S., "Phase Change of Calcium Carbonate by Adding Polymers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(2), 300-303(2012).
13. Park, W. K., Ko, S. J., Lee, S. W., Cho, K. H., Ahn, J. W. and Han, C., "Effects of Magnesium Chloride and Organic Additives on the Synthesis of Aragonite Precipitated Calcium Carbonate," *J. of Crystal Growth*, **310**, 2593-2601(2008).
14. Ahn, J. W., Kim, J. H., Park, H. S., Kim, J. A., Han, C. and Kim, H., "Synthesis of Single Phase Aragonite Precipitated Calcium Carbonate in $\text{Ca(OH)}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaOH}$ Reaction System," *Korean Chem. Eng. Res.*, **22**(6), 852-856(2005).
15. Kontoyannis, C. and Vagenas, N. V., "Calcium Carbonate Phase Analysis Using XRD and FT-Raman Spectroscopy," *Analyst*, **125**, 251-255(2000).
16. Lyu, S. G., Ryu, S. O., Park, Y. H., Rhew, J. H. and Sur, G. S., "Quantitative Analysis of Calcium Carbonate Polymorphs by X-Ray Diffraction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **36**(4), 543-549(1998).
17. Bak, Y. C., "Production of Vaterite Type Calcium Carbonate by using Oyster Shell Waste," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(1), 118-126(2021).
18. Moon, D. H., Murnandari, A., Salawu, O., Lee, C. W., Lee, W. H., Kim, Y. E., Park, K. T., Lee, J. E., Eo, J., Jeong, S. K. and Yoon, M. H., "Formation of CaCO_3 from Calcium Sources with Different Anions in Single Process of CO_2 Capture-mineralization," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(10), 1709-1716(2020).
19. Lyu, S. G., Ryu, S. O., Park, Y. H. and Sur, G. S., "The Preparation of Spherical Vaterite in the Presence of NH_4Cl by Carbonation Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **36**(2), 262-266(1998).
20. Rao, M. S. and Yoganarasimhan, S. R., "Preparation of Pure Aragonite and its Transformation to Calcite," *Am. Min.*, **50**, 1489-1493(1965).
21. Wada, N., Okazaki, M. and Tachikawa, S., "Effects of Calcium-binding Polysaccharides from Calcareous Algae on Calcium Carbonate Polymorphs under Conditions of Double Diffusion," *J. of Crystal Growth*, **132**, 115-121(1993).

Authors

Young-Cheol Bak: Professor, Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea; ycbak@gnu.ac.kr