

Growth and characteristics of calcite single crystals using polarized device with amorphous calcium carbonate

Chun-Won Park[†]

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Naju, 520-714, Korea

(Received May 16, 2005)

(Accepted June 10, 2005)

Abstract The crystal growth of calcite at a low temperature range was carried out by the hydrothermal method using amorphous calcium carbonate which has excellent solubility in water. Amorphous calcium carbonate was prepared by the wet chemical reaction of a stoichiometric mixture of CaCl_2 and Na_2CO_3 . An important factor was the reaction temperature and time taken in preparation of the amorphous calcium carbonate. From the solubility results calculated by the weight loss method, NH_4NO_3 solutions were found to be the most promising solvents to grow calcite single crystals. The hydrothermal conditions for high growth rates of calcite single crystals were as follows: starting material: amorphous calcium carbonate, solvent: 0.01 M NH_4NO_3 , temperature: 180°C, duration: 30 days. And properties of calcite single crystals were follows: dislocation density: $10^6\sim 10^7\text{ cm}^{-2}$, UV-visible transmittance: about 80% from 190 to 400 nm and birefringence: 0.17~0.18. Also, it can be known from the FT-IR results that the absorption peak by injection of HCO_3^- and OH^- ions was not shown.

Key words Amorphous calcium carbonate, Hydrothermal method, Calcite single crystal, Polarization device

비정질 탄산칼슘을 이용한 편광소자용 Calcite 단결정의 성장 및 특성평가

박춘원[†]

동신대학교 보석공학과, 나주, 520-714

(2005년 5월 16일 접수)

(2005년 6월 10일 심사완료)

요약 물에 대한 용해도가 우수한 비정질 탄산칼슘을 이용하여 저온 영역에서 Calcite 단결정을 수열육성 하였다. 비정질 탄산칼슘 제조의 출발원료로는 CaCl_2 및 Na_2CO_3 를 이용하였으며, 반응온도와 반응시간이 중요한 인자로 작용하였다. 한편, 중량손실법에 의한 비정질 탄산칼슘의 용해도 측정결과 NH_4NO_3 수용액이 Calcite 결정성장에 효과적임을 알 수 있었다. Calcite 결정의 육성에 있어 큰 성장속도를 나타내는 수열조건은 다음과 같다. 즉, 출발원료: 비정질 탄산칼슘, 수열용매: 0.01 M NH_4NO_3 , 반응온도: 180°C, 반응시간: 30일 이었다. 이와 같은 조건하에서 얻어진 Calcite 단결정은 전위밀도: $10^6\sim 10^7\text{ cm}^{-2}$, 투과율: 190~400 nm 범위에서 약 80%, 복굴절율: 0.17~0.18 이었으며, HCO_3^- 및 OH^- 이온의 혼입에 의한 광학적 흡수가 발생하지 않음을 FT-IR 분석 결과로부터 알 수 있었다.

1. 서론

탄산칼슘의 다형중 하나일 뿐만 아니라 지구상의 석회암, 대리석, 패류의 각질 등에 가장 넓게 분포하는 광물인 Calcite 단결정은 투명성이 높고 가시광선 영역에서 복굴절율이 크기 때문에 오래 전부터 편광소자, 프리즘 등의 재료로 응용되고 있으며, 최근에는 광통신의 발달과 함께 Calcite를 이용한 광학소자의 수요가 증가되

고 있는 추세이다. 그러나 양질의 Calcite 단결정은 멕시코, 브라질 등 일부 국가에서만 산출이 될 뿐만 아니라 근년에 이르러 오랜 기간 동안의 채광활동으로 인한 고갈현상이 심화되고 있는 실정이다. 따라서 천연산 Calcite 단결정의 고갈현상에 대응하기 위하여 TSZM (traveling solvent zone melting), Czochralski, Flux 법 등이 Calcite 단결정의 합성[1-3]에 일반적으로 채택되고 있지만 이들 방법은 불순물, 포유물의 혼입 또는 전위 등의 결함이 존재하기 때문에 투명도 등의 광학적 특성을 충분히 만족시키지 못하고 있다.

한편, 수열법은 열수광산 중에서 성장된 천연산 Calcite 단결정의 성장 당시 환경과 가장 유사할 뿐만 아니라 액

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3241

Fax: +82-61-330-3251

E-mail: cw9007@hanmail.net

상의 반응성과 기상의 침투성을 동시에 활용할 수 있는 장점을 지니고 있기 때문에 대부분의 연구가 수열법[4-7]을 채택하고 있다. 그러나 종래의 연구에서는 물과 중성용액에 대한 용해성이 거의 없고 약산성의 용액에서만 기대되는 결정성의 탄산칼슘 또는 천연산 Calcite 미세 결정을 출발원료로 사용하고 있기 때문에 결정성장에 필요한 실용적인 용해도를 구현하기 위해서 400°C, 1000 기압의 가혹한 수열조건이 요구되며, 고온·고압의 성장 조건으로 인한 반응용기의 부식성, 엄밀한 밀폐방식의 어려움 등과 같은 문제를 해결하여야 한다. 이에 본 연구에서는 물, 중성용액에 대한 용해성이 우수한 비정질 탄산칼슘[8]을 합성하여 Calcite 단결정 성장의 출발원료로 사용함으로써 종래의 연구에 비교하여 보다 저온·저압상태의 수열조건을 구현시키고 나아가서는 Calcite 단결정의 성장속도 및 완전성을 극대화 시키고자 하였다.

2. 실험 방법

Calcite 단결정의 출발원료로 사용하기 위한 비정질 탄산칼슘의 합성을 위하여 CaCl_2 (Junsei chemical, 99.5%)와 Na_2CO_3 (Junsei chemical, 99.5%) 수용액을 급속히 동시에 혼합하고 pH 조절을 위하여 NH_4OH (Merck, 25%)를 첨가하여 콜로이드 형태의 물질을 생성시켰다. 이와 같이 합성한 분말은 Au tube 또는 유리관에 넣어 밀봉하고 소정의 온도, 압력하에서 온도구배가 없는 조건에서 중량손실법을 이용하여 용해도를 측정하였으며, 비정질 탄산칼슘의 용해반응과 관련한 용해열(ΔH)은 용해도와 온도의 관계로부터 Arrhenius plot를 행하여 계산하였다. 그리고 생성물의 상분석은 XRD(Rigaku, D/MAX-IIIC)을 이용하였으며, 미세구조는 SEM(Hitachi, S-4200)을 이용하여 관찰하였다.

한편, 투명성이 높은 결정을 성장시키기 위하여 사용된 종자결정은 천연에서 산출된 Calcite 결정을 $\{10\bar{1}1\}$ 면으로 절삭하여 사용하였다. 그리고 수열용매의 탐색은 Calcite 결정의 각종 용매에 대한 용해도 및 안정성을 비교하기 위해서 H_2O , $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, NaCl , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 등의 수용액에 대하여 검토하였으며, 180°C의 반응온도에서 온도구배는 약 25°C로 하여 30일간 육성하였다. 수열육성 한 Calcite 단결정은 그 전위밀도를 정량적으로 조사하기 위하여 NH_4Cl 수용액중에 5분간 표면을 부식시킨 후, 광학현미경으로 1 cm²의 면적당 etch pits[9]의 수를 계산하였으며, 또 투과율은 UV-VIS spectrometer(Hitachi, U-3501)를 사용하여 측정하였다. 그리고 광학적 흡수를 유발 시키는 OH^- 이온의 혼입여부를 확인하기 위하여 FT-IR(Bomen, DA-8) 분석을 행하였으며, 굴절율의 측정은 액침법을 이용하여 행한 뒤 이들

값으로부터 복굴절율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비정질 탄산칼슘의 제조

Fig. 1에는 CaCl_2 수용액과 Na_2CO_3 수용액을 약 6~7°C 부근의 온도에서 동시에 혼합하여 모액중에서 2~15 분간 침전시킨 뒤 비속여과를 행하고 냉수로 세척을 한 다음 건조공기 분위기에서 건조하여 얻어진 콜로이드상 분말에 대한 XRD 결과를 나타내었다. 이 결과에서 알

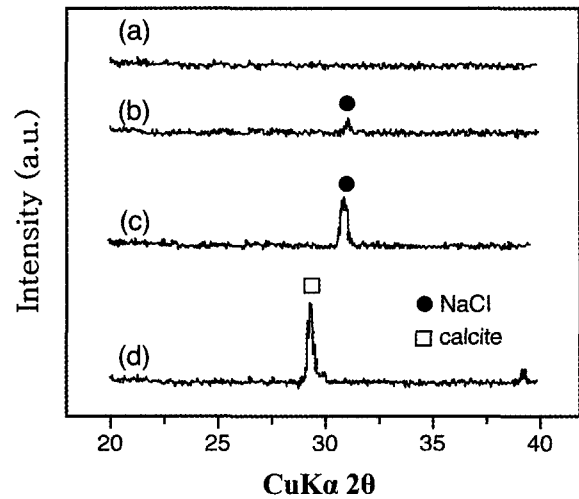


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of amorphous calcium carbonate synthesized (a) at 7°C for 2 min in 1 m CaCl_2 - Na_2CO_3 solution, (b) at 7°C for 3 min in 3 m CaCl_2 - Na_2CO_3 solution, (c) at 7°C for 10 min in 1 m CaCl_2 - Na_2CO_3 solution and (d) at 7°C for 15 min in 1 m CaCl_2 - Na_2CO_3 solution.

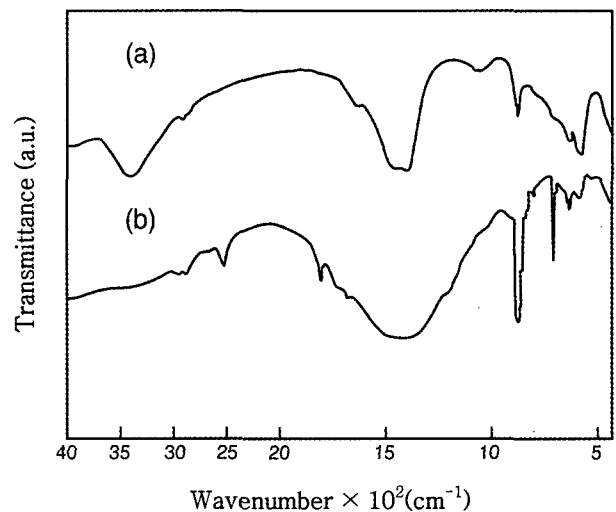


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) amorphous calcium carbonate and (b) crystalline calcium carbonate.

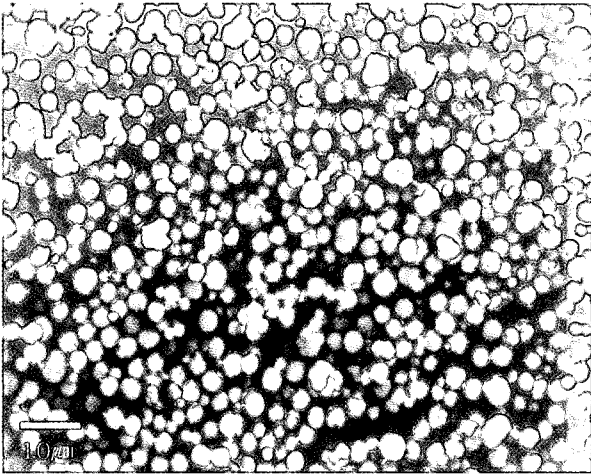


Fig. 3. SEM image of amorphous calcium carbonate synthesized at 7°C for 2 min in 1 m $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ solution.

수 있는 바와 같이 침전시간이 10분 이상일 경우에는 입방형의 Calcite 상으로 결정화가 일어나며, 또한 반응 용액의 농도가 높을 때에는 NaCl이 부분적으로 석출되었다. 따라서 비정질 탄산칼슘을 생성하기 위해서는 콜로이드상의 물질이 생성되는 즉시 여과하여 모액으로부터 분리하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있었다. Fig. 2에는 비정질 탄산칼슘과 결정성 탄산칼슘에 대한 FT-IR 분석의 결과를 나타내었다. 비정질 탄산칼슘은 1400 cm^{-1} 부근의 CO_3^{2-} 신축진동에 기인하는 흡수피크가 2분 열하면서 좁게되고 또한 결정수를 갖기 때문에 3400 cm^{-1} 부근에 OH^- 기의 큰 신축진동이 관찰 되지만 710 cm^{-1} 부근의 비대칭 CO_3^{2-} 의 신축진동은 작은 것이 특징이었다. 이 결과로부터 비정질 탄산칼슘은 구형으로 응집한 응집체의 형태(Fig. 3)이기 때문에 다수의 물분자가 응집체의 공공, 틈사이 등에 존재하고 있는 것으로 추정되며, 비정질 탄산칼슘의 조성은 $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 일 것으로 판단 된다.

3.2. 비정질 탄산칼슘의 용해도 측정

중량분석법에 의한 비정질 탄산칼슘의 용해도를 측정 한 결과, 결정성 탄산칼슘의 경우 물에 대한 용해도는 거의 없으나 비정질 탄산칼슘은 Fig. 4에서와 같이 우수한 용해도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

한편, Fig. 5에는 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 3 m NH_4NO_3 수용액을 대상으로 하여 용해도 실험을 행한 결과를 나타내었다. 여기에서 얻어진 용해도곡선을 이용하여 계산한 용해열(ΔH)은 31 KJ/mol 이었다(Fig. 6). 탄산칼슘과 같은 이온성 화합물이 용해할 때의 ΔH 는 결합을 절단하는 에너지와 이온과 용매의 용매화에서 얻어지는 에너지와의 차이로 표시 된다. 즉, ΔH 의 값이 작을

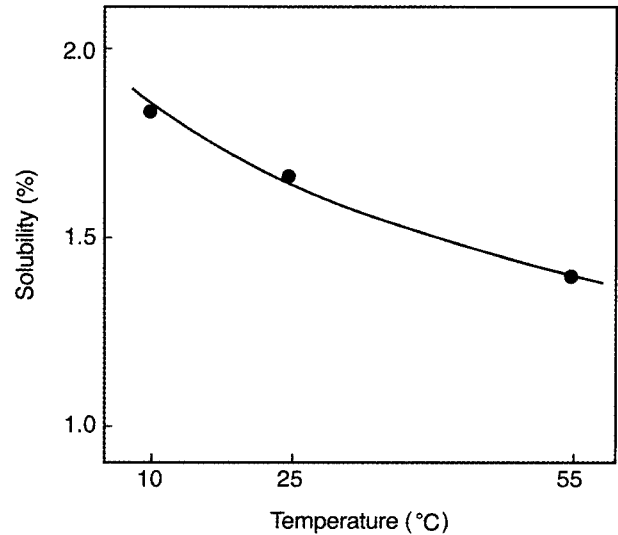


Fig. 4. Weigh percent solubility of amorphous calcium carbonate as a function of temperature in water.

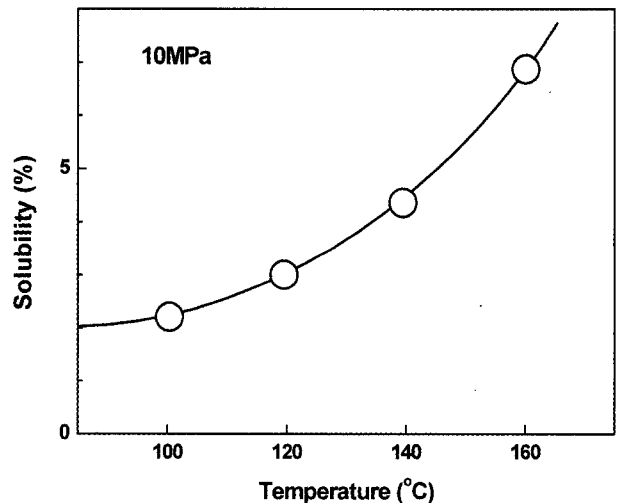


Fig. 5. Weigh percent solubility of amorphous calcium carbonate as a function of temperature in 3 m NH_4NO_3 solution.

수록 용해도는 크다는 것을 의미한다. 따라서 종래의 연구에서 보고 되어진 수용액의 ΔH 값, $\text{NaCl} = 46\text{ KJ/mol}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 = 43\text{ KJ/mol}$ 에 비교하면 NH_4NO_3 수용액의 ΔH 값(31 KJ/mol)은 훨씬 작기 때문에 비정질 탄산칼슘의 용해반응에 필요한 에너지가 적게 소모되는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 의 저온 영역에서 NH_4NO_3 수용액에 비해 비정질 탄산칼슘에 대한 용해도가 떨어지는 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와 NaCl 의 용해도 곡선(Fig. 7)과 잘 일치하였다. 따라서 Calcite 단결정의 수열 육성시 비정질 탄산칼슘을 출발원료로 이용하고 NH_4NO_3 수용액을 수열용매로 하면 종래의 연구와는 다르게 저온의 온도영역에서 양질의 대형 Calcite 단결정을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

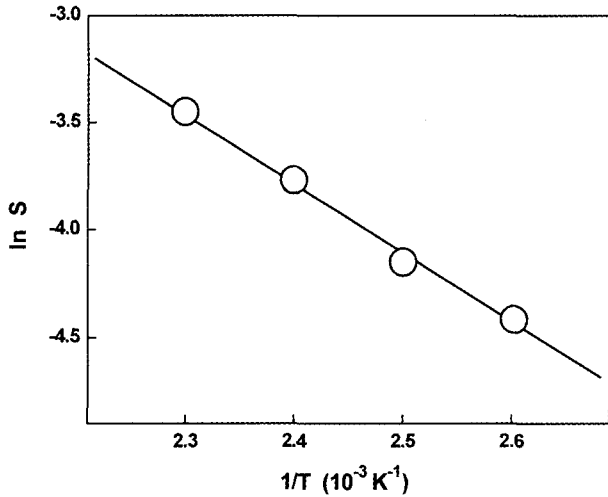


Fig. 6. ln S (solubility) of amorphous calcium carbonate as a function of 1/T in 3 m NH₄NO₃ solution.

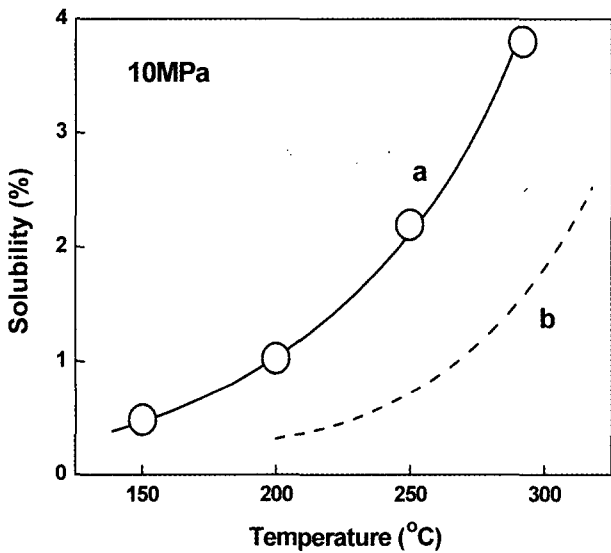


Fig. 7. Weigh percent solubility of amorphous calcium carbonate as a function of temperature in (a) 1.5 m Ca(NO₃)₂ and (b) 3 m NaCl solutions.

3.3. Calcite 단결정의 성장

일반적으로 결정성장에 있어서 용해도 곡선은 종자결정과 출발원료의 위치를 결정하는데 중요한 역할을 한다. 본 연구에서 선택한 수열용매는 Fig. 5와 7에서 알 수 있는 바와 같이 용해도의 온도의존성은 정비례를 나타내고 있기 때문에 종자결정은 저온영역인 반응용기의 상부에, 출발원료인 비정질 탄산칼슘은 고온영역인 하부에 배치하였다. 그리고 반응시 수열용매의 대류 속도를 조절하기 위하여 개구율 30%의 대류 방해판을 수열용기의 중간부위에 설치를 하였으며, 수열용매로는 저온영역에서 비정질 탄산칼슘에 대한 용해도가 우수한 0.01 m NH₄NO₃ 수용액

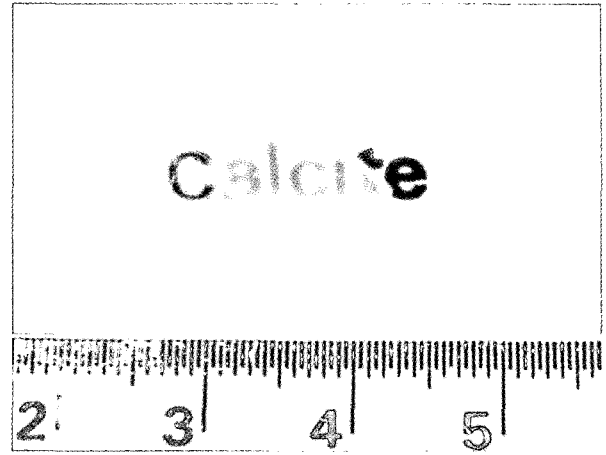


Fig. 8. Photograph of calcite single crystal synthesized hydrothermally at 180°C for 30 days in 0.01 m NH₄NO₃ solution.

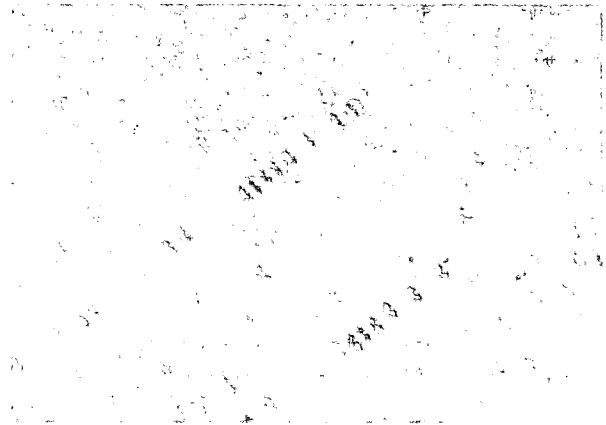


Fig. 9. Etch pits on the surface of calcite single crystal by chemical etching.

을 사용하였다. 또한, 수열육성을 위한 조건은 반응온도 180°C, 반응시간 30일 이었으며, 압력은 20 MPa로 유지하였다. 이와 같은 조건하에서 얻어진 Calcite 단결정은 투명성이 높을 뿐만 아니라 결정의 표면이 평탄하였으며 X축 방향으로 약 0.272 mm 성장하였다(Fig. 8).

3.4. 수열육성한 Calcite 단결정의 특성평가

수열육성한 Calcite 단결정에 대한 완전성을 나타내는 전위밀도를 측정하기 위하여 {1011}면을 관찰한 etch pits는 Fig. 9와 같으며, 이를 토대로 계산한 전위밀도의 값은 천연에서 산출된 결정과 유사한 10⁶~10⁷ cm⁻²이었다. 그리고 투과율의 측정을 190~400 nm 범위에서 행한 결과, 양질의 천연산 Calcite 단결정의 경우 평균 약 70% 정도인 반면에 수열육성 Calcite 단결정은 약 80%의 투과율을 나타내어 더 우수한 광학특성을 나타내었으며 (Fig. 10) 이 결정의 복굴절률 값은 0.17~0.18이었다.

한편, 수열법에 의한 결정육성에 있어서 가장 큰 문제

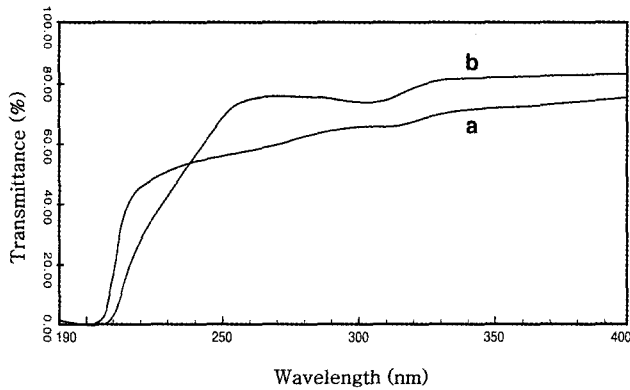


Fig. 10. UV-VIS spectra of (a) natural calcite single crystal and (b) calcite single crystal synthesized hydrothermally at 180°C for 30 days in 0.01 m NH_4NO_3 solution.

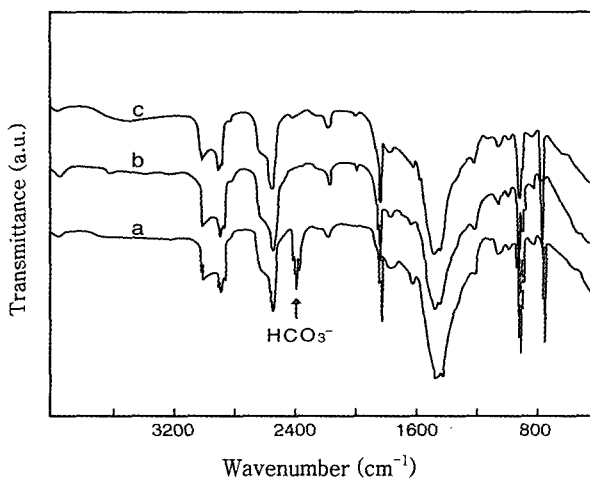


Fig. 11. FT-IR spectra of (a) natural calcite single crystal of low grade, (b) natural calcite single crystal of high grade and (c) calcite single crystal synthesized hydrothermally at 180°C for 30 days in 0.01 m NH_4NO_3 solution.

점은 OH^- 이온의 혼입이며, 이에 따라 광학적 흡수가 발생된다는 것이다[10]. 따라서 수열육성된 Calcite 단결정에 대한 OH^- 이온의 혼입농도 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이 수열육성된 Calcite 단결정에는 품질이 떨어지는 천연 Calcite 단결정에서 일반적으로 나타나는 HCO_3^- 이온 및 광학적 흡수를 유발시키는 OH^- 이온에 의한 흡수 피크가 관찰되지 않았기 때문에 수열법은 고품질의 천연결정이 가지는 특성을 유지하면서 양질의 Calcite 단결정의 육성이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

편광소자, 프리즘용 등으로 폭넓게 응용되고 있는

Calcite 단결정은 일부 국가에서만 산출이 될 뿐만 아니라 최근에 들어 고갈현상이 초래되고 있어 이에 따른 대책강구가 필요시 되고 있다. 이와 같은 배경으로 본 연구에서는 비정질 탄산칼슘을 이용하여 수열법에 의한 Calcite 단결정의 육성과 특성평가를 행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 비정질 탄산칼슘의 제조는 출발원료의 의존성이 매우 크며, 또한 반응온도와 반응시간이 중요한 인자로 작용하였으며, 습식반응의 조건은 다음과 같다. 즉, 출발원료: CaCl_2 및 Na_2CO_3 , 반응온도: 6~7°C, 반응시간: 1~3 분 이었다. 이와 같은 조건에서 얻어진 비정질 탄산칼슘은 구형의 강한 응집체의 형태임을 SEM 관찰 결과로부터 알 수 있었다.

2) 비정질 탄산칼슘은 물에 대한 용해도가 결정성 탄산칼슘에 비해 우수하였으며, 특히 NH_4NO_3 수용액의 경우 저온영역에서 Calcite 결정성장에 효과적인 수열용매임을 비정질 탄산칼슘의 용해도 측정결과로부터 알 수 있었다.

3) 양질의 Calcite 단결정을 얻기 위한 수열조건은 출발원료: 비정질 탄산칼슘, 수열용매: 0.01 m NH_4NO_3 , 반응온도: 180°C, 반응기간: 30일이 최적이었다.

4) 수열적으로 얻어진 Calcite 단결정의 완전성을 나타내는 전위밀도는 $10^6 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ 이었으며, 또 190~400 nm 범위에서 양질의 천연산 Calcite 결정보다 우수한 80%의 투과율을 나타내었다. 그리고 HCO_3^- 및 OH^- 이온의 혼입에 의한 광학적 흡수가 발생하지 않음을 FT-IR 분석결과로부터 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] E.H. Baker, F.J. Nazareth and D.S. Robertson, "Growth of crystalline calcite from a CaCO_3 - CaO melt", J. Cryst. Growth 71 (1974) 197.
- [2] C. Belin, J.J. Brissot and R.E. Jesse, "The growth of calcite single crystals by travelling solvent zone melting", J. Cryst. Growth 13 (1976) 597.
- [3] C. Belin, "On the growth of large single crystals of calcite by travelling solvent zone melting", J. Cryst. Growth 34 (1976) 341.
- [4] J.F. Balascio and W.B. White, "Hydrothermal growth of calcite from alkali carbonate solutions", Mat. Res. Bull. 7 (1974) 1461.
- [5] D.R. Kinloch, R.F. Belt and R.C. Puttbach, "Hydrothermal growth of calcite in large autoclaves", J. Cryst. Growth 25 (1974) 610.
- [6] M. Higuchi, A. Takeuchi and K. Kodaira, "Hydrothermal growth of calcite single crystals from H_2O - CO_2 - CaCO_3 system", J. Cryst. Growth 92 (1988) 341.
- [7] Y.K. Lee, Y.M. Yu and R.H. Bak, "Growth of calcite single crystal by hydrothermal method", Korean J. Cryst. 7 (1996) 30.

- [8] J.K. Choi, P.C. Kim and C.H. Lee, "A study on the powder synthesis of the amorphous calcium carbonate precursor for phosphors by wet chemical method", *J. Kor. Ass. Cryst. Growth* 10 (2000) 302.
- [9] C.C. Desai and K.V. George, "Growth and etching of calcite crystals", *Cryst. Res. Technol.* 16 (1981) 323.
- [10] K. Moriya and T. Ogawa, "Observation of growth defects in synthetic quartz crystals by light-scattering tomography", *J. Cryst. Growth*, 44 (1978) 53.