



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년08월06일  
 (11) 등록번호 10-1171050  
 (24) 등록일자 2012년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*CO1F 11/18* (2006.01) *CO1B 31/24* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0047972  
 (22) 출원일자 2011년05월20일  
 심사청구일자 2011년05월20일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020050103955 A\*  
 JP2009067605 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**한국지질자원연구원**  
 대전광역시 유성구 과학로 124 (가정동)  
 (72) 발명자  
**방준환**  
 대전광역시 유성구 구죽로 16, 112동 1005호 (송강동, 한마을아파트)  
**장영남**  
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 102동 801호 (도룡동, 현대아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인태동**

전체 청구항 수 : 총 4 항

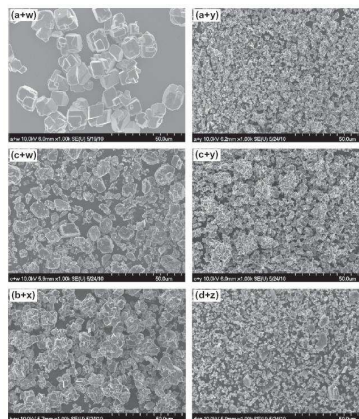
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **계면활성제를 사용한 용액법에 의해 탄산칼슘을 제조하는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 계면활성제를 사용한 용액법에 의해 탄산칼슘을 제조하는 방법에 관한 것으로, 임계미셀농도(CMC) 이상의 계면활성제가 첨가된 칼슘 이온 소스 용액과 임계미셀농도 이상의 계면활성제가 첨가된 탄산 이온 소스 용액을 혼합하여 반응시킬 경우, 거대 입자의 탄산칼슘이 칼사이트 형태로 생성될 수 있다.

**대표도** - 도3a



(72) 발명자

**송경선**

대전광역시 서구 둔산로 133, 현대 아이텔 1107호  
(둔산동)

**채수천**

서울특별시 송파구 송파대로32길 15, 금호아파트  
101동 1306호 (가락동)

**이승우**

대전광역시 중구 태평동 삼부아파트

**전치완**

대전광역시 서구 배재로 155-26, 경남아파트 110동  
803호 (도마동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2010-018

부처명 지식경제부

연구사업명 일반사업

연구과제명 산업부산물을 이용한 CO2 저감 및 자원실용화 기술개발

주관기관 한국지질자원연구원

연구기간 2010.01.01 ~ 2014.12.31

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

임계미셀농도(CMC) 이상의 계면활성제를 포함하는 칼슘 이온 공급 용액과 임계미셀농도 이상의 계면활성제를 포함하는 탄산 이온 공급 용액을 혼합하여 반응시킴으로써 칼사이트 형태의 탄산칼슘을 제조하는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 제조방법

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 계면활성제는,  
음이온성 계면활성제인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 제조방법

### 청구항 4

제3항에 있어서,  
상기 음이온성 계면활성제는,  
SLS(sodium laurylsulfate)인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 제조방법

### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 탄산 이온은,  
중탄산 이온인 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 제조방법

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 용액법에 의한 탄산칼슘의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 계면활성제를 사용한 용액법에 의해 탄산칼슘을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경기술

[0001]

- [0002] 탄산칼슘은 가장 중요한 산업용 소재 중 하나로서, 건설, 의약, 화장품, 종이, 페인트, 식품과 같은 다양한 분야에 이용된다. 탄산칼슘의 형상, 동질이상(同質異像, polymorphism), 크기 및 순도 등과 같은 특성은 탄산칼슘의 사용성을 더욱 증대시키는데, 다양한 결정화 방법을 통해 이러한 성질을 조절하기 위한 연구가 진행되어 왔다.
- [0003] 탄산칼슘의 결정화 방법은 크게 탄산화법과 용액법의 두 가지로 대비된다. 탄산화법은 이산화탄소가 탄산 이온의 소스로서 사용되는 것이고, 용액법은 칼슘과 탄산이온이 수용액 상을 통해 시약으로써 공급되는 것이다. 용액법에서 결정상과 동질이상의 존속시간은 첨가물과 결정핵 표면과의 반응에 의해서 영향을 받고, 첨가물의 클러스터화에 의해서도 영향을 받는다.
- [0004] 한편, SDS(sodium dodecyl sulfate)로도 널리 알려진 SLS(sodium laurylsulfate)와 같은 음이온성 계면활성제는 탄산칼슘 결정화 단계의 핵 생성, 성장, 그리고 응집 단계 중 하나 또는 그 이상의 단계에 영향을 미치며, 이를 통해 자연계에서는 매우 드물게 발생하는 결정화상을 얻게 된다. 웨이 등 (H. Wei, Q. Shen, Y. Zhao, Y. Zhou, D. Wang, D. Xu, J. Cryst. Growth 279 (2005) 439)은 SLS, DDS, SDBS와 같은 세 가지의 음이온성 계면활성제를 0.05 mM의 낮은 농도로 첨가하여 칼사이트(calcite)를 얻을 수 있었다. 결정/용액의 계면과 벌크 용액에서 계면활성제의 농도와 특징적인 응집에 따라 다양한 상이 형성되었다.
- [0005] 한편, 임계미셀농도(Critical Micelle Concentration, CMC)는 이온성 계면활성제를 활용할 수 있는 기본적인 개념이다. CMC를 기준으로 계면활성제를 포함하고 있는 용액의 성질은 급변한다. 농도가 CMC 이상이면, 계면활성제 분자들은 콜로이드 입자와 같은 미셀을 형성하며 모인다. 이전에 발표된 문헌들은 CaCO<sub>3</sub>를 침전시키기 위해 음이온 계면활성제인 CMC를 사용했음을 밝히고 있다. 다만, CMC 값을 농도 기준으로 설정한다면, 각 실험의 조건과 환경을 고려하여 CMC 농도는 새롭게 측정되어야 한다. CMC의 값이 실험 조건에 부합되지 않는 값이라면, 생성된 탄산칼슘은 신뢰성 있는 CMC를 반영하지 않은 탄산칼슘의 특성을 반영하게 되기 때문이다.
- [0006] 한편, 계면활성제를 이용한 CaCO<sub>3</sub>의 결정화에 대하여 많은 연구가 종래에 성공적으로 진행되었지만, 지금까지 SLS와 같은 계면활성제 영향에 대한 평가는 단지 칼슘 이온 소스 용액 또는 탄산 이온 소스 용액에만 첨가되어 이루어졌을 뿐, 각 소스 용액에서의 SLS의 영향을 동시에 보여주지 못했다. 즉, 각 소스 용액에 대하여 계면활성제인 임계미셀농도(CMC)가 동시에 고려되지 않는 것이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0007] 이에 본 발명에서는 칼슘의 소스 용액과 탄산 이온의 소스 용액 각각에 CMC 값을 포함하는 다양한 농도로 계면활성제를 첨가하여 CaCO<sub>3</sub>의 결정화에 대한 SLS 농도의 영향을 평가한 후, 새로운 CaCO<sub>3</sub> 결정화 조건을 개발하여 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 임계미셀농도(CMC) 이상의 계면활성제를 포함하는 칼슘 이온 공급 용액과 임계미셀농도 이상의 계면활성제를 포함하는 탄산 이온 공급 용액을 혼합하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 탄산칼슘의 제조방법을 제공한다. 이와 같은 방법에 의할 경우, 거대 입자의 탄산칼슘이 칼사이트 형태로 석출될 수 있음을 본 발명의 실험을 통해 확인할 수 있었다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 의하여 제조된 거대 탄산칼슘 입자를 제공한다.
- [0010] 한편, 상기 본 발명의 탄산칼슘 제조방법 또는 그 방법에 의해 제조된 탄산칼슘에서, 제조된 탄산칼슘은 칼사이트일 수 있다. 하기 본 발명의 실험에 의하면, 본 발명의 제조방법에 의할 경우, 탄산칼슘이 칼사이트(calcite) 형태의 결정으로 생성됨을 확인할 수 있었다.
- [0011] 한편, 상기 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 계면활성제는 바람직하게 음이온성 계면활성제일 수 있고, 더욱 상세하게 상기 음이온성 계면활성제는 SLS(sodium laurylsulfate)일 수 있다.

[0012] 한편, 상기 본 발명의 탄산칼슘 제조방법에 있어서, 사용되는 탄산 이온은 일 예로 중탄산 이온일 수 있다. 다만, 중탄산 이온은 탄산 이온으로 되기 위해 산화 과정을 거쳐야 하기 때문에 탄산칼슘의 침전은 늦게 발생한다. 따라서, 중탄산 이온을 사용할 경우 반응 시간을 충분히 설정할 필요가 있다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명에서 확인한 바에 의하면, 임계미셀농도(CMC) 이상의 계면활성제가 첨가된 칼슘 이온 소스 용액과 임계미셀농도 이상의 계면활성제가 첨가된 탄산 이온 소스 용액을 혼합하여 반응시킬 경우, 거대 입자의 탄산칼슘이 칼사이트 형태로 석출될 수 있음을 확인할 수 있었다.

**도면의 간단한 설명**

[0014] 도 1은 0.5 M 칼슘 이온 용액(a) 및 탄산 이온 용액(b)의 CMC 값이다. 도 1상에 표시된 각 점들은 293 K에서 5회 반복 실험으로 얻은 수치들 중 가운데 3개 수치들의 평균값이다.

도 2는 표 1에 기재된 조합에 의해 결정화된 탄산칼슘(칼사이트 형태)의 X-선 회절 패턴 결과이다.

도 3a는 표 1에 기재된 조합에 의해 결정화된 탄산칼슘(칼사이트 형태)의 FE-SEM 이미지이다. 다만, (a+w) 조합으로 결정화된 칼사이트의 축소 이미지와 (a+y) 조합으로 결정화된 칼사이트의 확대 이미지는 도 3b에 별도로 나타낸다. 도 3c는 (a+y), (c+w), (c+y) 및 (d+z) 조합에 의해 결정화된 탄산칼슘의 입도 크기 및 크기의 밀도 분포이다. 단분산 형태가 (a+y) 및 (c+w)에서 관찰되고, 작은 숄더 피크(shoulder peak)가 (c+y)에서 관찰된다. 하지만, (d+z)에서는 2개의 크기 분포가 관찰된다. 이때, (d+z)에서 오른쪽의 첫 번째 피크는 실질적으로 왼쪽의 2개 피크와는 독립적인 것이다.

도 4a는 (d+z) 조합에 의해 결정화된 탄산칼슘에 존재하는 황 분포의 SEM-EDS 이미지이다. 네트(net)와 같은 크랙은 고 에너지 X-선으로 말미암은 흔적이다. 도 4b는 (c+w) 및 (c+y) 조합에 의해 결정화된 탄산칼슘 중 상대적으로 큰 것에 대한 황 분포의 SEM-EDS 이미지 결과이다.

도 5는 (a+w) 및 (d+z) 조합에 의해 결정화된 탄산칼슘과 순수한 SLS의 열 중량 감소 결과이다. 수직의 화살표는 순수한 SLS와 칼사이트의 열 중량 감소 온도를 의미한다. (d+z) 조합에 의해 결정화된 탄산칼슘은 2개의 열 중량 감소 온도를 가짐이 확인되었다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0015] 이하, 본 발명의 내용을 하기 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예에만 한정되는 것은 아니고, 그와 등가의 기술적 사상의 변형까지를 포함한다.

[0016] **제조예 1: 탄산칼슘의 제조에 사용될 칼슘 이온 소스와 탄산 이온 소스 용액 제조** 하기 실시예들에서 사용할 칼슘 이온 소스 용액과 탄산 이온 소스 용액은 칼슘 클로라이드 데하이드레이트(calcium chloride dehydrate, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Junsei Chemical)와 소듐 바이카르보네이트(sodium bicarbonate, NaHCO<sub>3</sub>, Junsei chemicals)를 0.5 M의 농도로 맞추어 Milli-Q 워터(water)에 희석하여 제조하였다. 사용된 시약은 용액법을 이용한 CaCO<sub>3</sub>의 침전에 흔하게 사용되는 것들이다. 음이온 계면활성제인 SLS(sodium laurylsulfate, Sigam-Aldrich)는 하기 표 1에서 보는 바와 같이 임계미셀농도(CMC)를 포함하여 다양한 농도로 위의 두 소스 용액에 희석하였다. (표 1). 표 1의 우측 두 열의 괄호 안 숫자는 SLS의 농도를 나타낸다.

**표 1**

[0017]	조합	0,5M Ca <sup>2+</sup> 소스 용액에서 SLS 농도(/mM) <sup>a</sup>	0,5M CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 소스 용액에서 SLS 농도(/mM) <sup>a</sup>
--------	----	--	---

심볼	(a+w)	a(none) b(0.10) c(0.79) <sup>b</sup> d(20.0)	w(none) x(1.00) y(10.0) <sup>b</sup> z(100)
	(a+y)		
	(b+x)		
	(c+w)		
	(c+y)		
	(d+z)		
a: 모든 용액의 부피는 70 mL임			
b: 칼슘 이온 소스 용액 및 탄산 이온 소스 용액에서 SLS의 CMC			

[0018] 칼슘 소스용액에서 첨가되는 SLS의 농도가 증가함에 따라 흰색의 응집체들이 뚜렷이 증가하였다. 그렇기 때문에 약 20분간 초음파와 격렬한 교반이 두 소스 용액이 인가되어 균질한 분산이 이루어지도록 하였다.

[0019] **실시예 2: 본 발명의 방법에 의한 탄산칼슘 제조**

[0020] 상기 표 1에서 제조한 각 소스 용액의 혼합은 상온에서 칼슘 이온 소스 용액을 탄산 이온 소스 용액에 빠르게 붓고 빠른 교반을 실시함으로써 수행하였다. 모든 소스 용액의 부피는 70 mL이었다. 중탄산 이온은 탄산 이온으로 되기 위해 산화 과정을 거쳐야 하기 때문에 침전은 늦게 발생했다. 따라서, 혼합한 용액을 100 시간 동안 교반하였다. 그 후, 생성된 침전을 303 K의 온도에서 추가로 100 시간 동안 숙성하는 과정을 거쳤다. 입자들은 0.2 μm의 혼합 셀룰로오스 에스테르(mixed cellulose ester) 재질의 멤브레인(Advantec)으로 여과하였으며, 입자의 표면에 붙어 있는 SLS를 제거하기 위해 충분한 양의 차가운 에틸 알콜로 세척하였다. 이 후, 에틸 알콜을 303 K에서 증발시켰다.

[0021] **(1) 칼슘과 탄산이온 소스 용액에 존재하는 SLS의 CMC**

[0022] 계면활성제 미셀의 영향을 받은 탄산칼슘 결정의 특성의 변화를 정확하게 조사하기 위해서는 실험 조건에 합당한 계면활성제의 CMC 값이 필요하다. CMC의 측정은 'Face automatic surface tensiometer(CBVP-A3, Kyowa Interface Science)'로 측정된 표면장력의 결과로부터 이루어졌다.

[0023] 순수한 물만이 존재하는 계에서 SLS의 CMC는 7.9 mM이다. 그러나, 칼슘 이온과 탄산 이온이 수용액 상에 같이 용해되어 존재하는 전해질은 CMC의 값에 큰 영향을 미친다.

[0024] 따라서, CaCO<sub>3</sub> 결정화에 대한 SLS의 농도의 영향을 평가하기 위한 본 실험의 조건에 합당한 SLS의 CMC를 찾고자 했다. 본 실험에서 칼슘 이온과 탄산 이온 소스로서 사용된 두 시약의 농도에 부합되는 CMC가 얻어졌는데, 0.5 M 칼슘 소스와 0.5 M 탄산 소스 용액에 대한 CMC는 각각 0.79 mM과 10.0 mM이었다. (도 1)

[0025] **(2) 침전된 탄산칼슘의 동질이상**

[0026] 침전된 입자의 동질이상은 'powder XRD(Analytical X-ray B.V. X'pert MPD, Phillips)'로 판별하였다. 본 실시예에서의 탄산칼슘 침전은 예전에 본 발명자들이 수행한 실험에 비교할 때 긴 시간을 요하는 과정이었다. 중탄산 이온이 탄산 이온으로 되기 위해서는 추가적으로 산화과정이 필요하며, 결국 칼사이트를 형성시키기 위해 더 긴 시간의 결정화가 필요하기 때문이다.

[0027] 상기 표 1에 나타난 것과 같이 각 용액의 혼합에 의하여 침전된 모든 입자들은 전체적으로 200 시간의 반응시간이 인가되었다. 200 시간은 안정한 형태대 생각할 수 있는 침전물을 형성시키기에 충분한 시간이다.

[0028] 도 2에 나타난 것과 같이, 모든 침전물은 전형적인 칼사이트의 패턴을 가지고 있음이 'powder XRD'에 의해 판명되었다. 다만, 30° 보다 낮은 각에서 관찰되는 몇몇 판별 불가능한 피크들이 도 2에서 보이는 바와 같이 관찰되었다. 이에 대해서는 하기 '(4)'에서 설명하고자 한다.

[0029] **(3) 칼사이트 입자의 형태에 대한 SLS의 영향**

- [0030] 본 실시예에서 입자의 형태는 FE-SEM (S4700, Hitachi)에 EDS (EMAX 7200-H, Horiba)를 장착하여 조사하였고, 평균 입도는 'laser-scattering particle size analyzer (HELOS/RODOS & SUCELL, Sympatec GmbH)'로 측정하였다. 상기 표 1에 나타난 것과 같이 다양한 용액으로부터 결정화된 칼사이트의 FE-SEM 이미지가 도 3a과 같이 나타났다.
- [0031] 소스 용액 a와 w는 SLS를 포함하고 있지 않은 것들인데, 두 용액의 혼합은 매우 전형적인 능면체(rhombohedra l)의 칼사이트 결정을 생성시켰고, 그것들은 서로 직선형으로 연결된 듯이 보인다. {도 3a의 (a+w)}.
- [0032] 한편, SLS의 첨가는 모든 조건에서 형태가 불규칙적인 칼사이트 결정을 생성시켰다. 결정화는 주로 표면과정에 의한 것이기 때문에 SLS의 영향을 받기 때문이다. SLS 분자는 수용액 상에서 낮은 표면 에너지를 갖는 미셀을 형성함에 따라 안정화된다. 또한, SLS의 친수성인 머리 그룹(head group)은 표면자유에너지를 최소화시켜 CaCO<sub>3</sub> 핵의 정전기적 인력을 감소시키는 역할을 한다. 결과적으로, 더 작은 크기의 응집된 칼사이트 입자가 오스왈트(Ostwald) 규칙에 따라 생성되는 것이다. 다만, 칼슘 소스와 탄산 소스 용액에서의 SLS는 매우 다른 거동을 한다. 수용액에서 CMC보다 높은 농도에서 생성된 미셀은 칼슘 이온을 둘러싼다. 그렇게 되면 칼슘이온은 국소적으로 과포화되어 몇몇 문헌들에서 제시된 바와 같이 마치 “미세반응요소(microreactor)”로서 거동하게 된다. 그러나, 탄산 이온 소스 용액에서 미셀은 탄산이온을 고립화시키지 못하는데, 그 이유는 탄산 이온과 미셀 간에 정전기적 반발력이 발생되기 때문이다.
- [0033] 결국, CMC의 역할은 다음의 4가지 쌍의 비교를 통해 잘 나타나는데, 탄산 이온 소스 용액에서 SLS의 비교는 '(a+w) 대 (a+y)'와 '(c+w) 대 (c+y)', 칼슘 이온 소스에서 SLS의 비교는 '(a+w) 대 (c+w)'와 '(a+y) 대 (c+y)'를 통해 나타난다.
- [0034] 상기 4가지 쌍 중 첫 번째 세트{(a+w) 대 (a+y)}에서 탄산 소스 용액에 SLS를 CMC로 가함으로써(즉, 칼슘 소스 용액은 SLS를 포함하고 있지 않을 때) 평균 입도는 15 μm에서 2.7 μm로 뚜렷하게 감소하였다. 두 번째 세트{(c+w) 대 (c+y)}도 입도의 크기 감소가 8.3 μm에서 3.6 μm로 관찰되었다. 이 결과는 탄산 소스 용액에 SLS를 CMC로 첨가함으로써 입도가 감소하는 것을 보여준다. 따라서, 탄산 소스 용액에 SLS가 첨가될 때 입자의 크기 감소는 명백하다 할 것이다. 입자가 작아지는 것은 미셀과 탄산 이온 간의 정전기적 반발력으로 인하여 덜 성숙된 상태의 입자가 더욱 작은 입자들로 쪼개지기 때문이다.
- [0035] 그런데, 칼슘 소스 용액의 경우 계면활성제의 영향은 무시할만한 수준이거나 또는 그 역의 효과가 나타났다. 세 번째 세트{(a+w) 대 (c+w)}에서, 칼슘 소스 용액에 SLS가 CMC로 첨가됨(즉, 탄산 소스 용액은 SLS를 포함하지 않을 때)에 의하여 입자의 크기는 15 μm에서 8.3 μm로 감소하였다. 그러나, 마지막 세트{(a+y) 대 (c+y)}에서는, 그 효과가 명백하지 않았으며, 입자의 크기는 오히려 2.7 μm에서 3.6 μm로 매우 미미하게 증가했다. 안타깝게도 탄산 소스 용액에서 보이지는 것과 같은 방식으로 칼슘 소스 용액에서의 SLS의 CMC의 영향은 명백히 해석되지 않는다.
- [0036] 한편, (d+z)는 매우 높은 농도의 SLS가 첨가되었음에도 불구하고, (d+z)와 (a+y)로부터 생성된 입자들의 크기는 거의 같았다 (표 2).

**표 2**

용액 조합	(d+z) <sup>b</sup>	(a+y) <sup>b</sup>	(c+y) <sup>b</sup>	(c+w) <sup>b</sup>	(b+x)	(a+w)
사이즈(μm) <sup>a</sup>	2.2	2.7	3.6	8.3	8.4	15
a: 50% 어큐물레이티드 사이즈(accumulated size)						
b: fig. S2가 이 조합의 사이즈 분포를 제공한다						

[0038] 그런데, (a+y)의 경우 입자의 입도는 단분산되어 있으나, (d+z)의 경우, 두 가지 영역의 입도 크기 분포를 보였다 (도 3c). (d+z)시료의 두 가지 영역의 입도 분포는 “거대반응요소(macoreactor)”의 존재 가능성을 의미하는데, 이에 대해서는 하기 '(4)'에서 다룰 것이다.

[0039] (4) “거대반응요소(macoreactor)”의 존재

[0040] 도 2에서 보는 바와 같이 (d+z)로부터 생성된 칼사이트 입자들은 X선 회절 패턴에서 30° 이하의 각도에서 몇 개

의 미확인 피크를 나타낸다. 도 2에 나타난 (d+z)의 30° 이하 각도에서의 피크들에 대한 관별이 불가능하여 순수한 SLS 자체의 XRD 패턴을 측정했다(미 도시). 두 개의 패턴은 완전히 불일치했으며, 결국 본 발명자들은 미세반응요소(microreactor)들 간에 존재하는 SLS가 무엇인가 거대한 구조물을 만드는 과정에서 화학적으로 변화된 것으로 추측하였다.

[0041] (d+z)로부터 생성된 칼사이트 입자들은 도 3a의 SEM 이미지에서 보이는 것과 같이 다수의 비정상적으로 큰 입자를 가졌다. 그것들의 입도 크기 분포 곡선은 도 3c에 나타내었다. 본 발명자들은 이렇게 비정상적으로 큰 입자들은 “거대반응요소(macoreactor)”에 의해 생성된 것이라고 추측하였다.

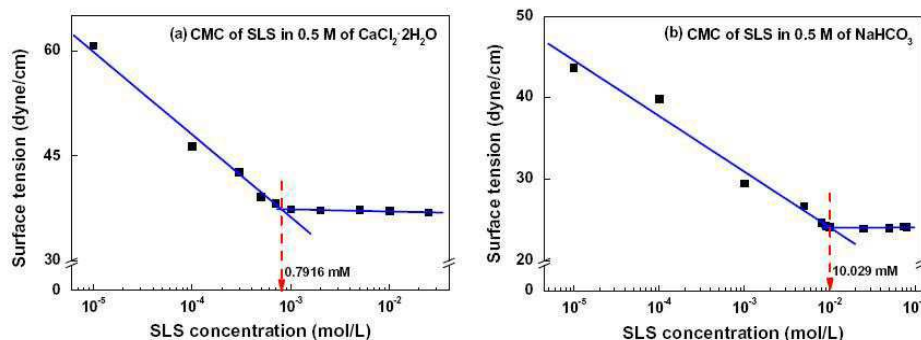
[0042] 거대반응요소(macoreactor)들은 다음의 과정에 의해 생성되었을 것이라 생각한다. 몇몇 미세반응요소(microreactor)들이 서로 충돌하면서 뭉쳐진다. 미세반응요소(microreactor)에 의해 응집된 입자들로 구성된 거대반응요소(macoreactor)에 의해 입자들이 조립된다. 큰 입자들을 보면 마치 미세반응요소(microreactor)에 의해 침전된 입자들 간에 경계를 이루는 듯한 면 내지 접촉 면을 공유하는 듯이 보인다. 이러한 면들 사이에는 계면활성제(SLS)가 존재하기 때문에 면의 경계는 매우 약하다. 이러한 조건에서 입자의 성장은 직접적으로 영향을 받아 뚜렷한 형태 없이 이루어진다. 만약 본 발명자들이 세운 상기 가설이 타당하다면, 에틸 알코올 충분한 세척이 이루어진 경우라 해도 입자들의 사이에 SLS 분자는 남아 있어야 한다. SEM-EDS는 외부 표면에서부터 약 1 μm 깊이까지 분포하는 존재하는 특정 원소의 표면 분포를 밝히는데 유용한 장비인데, SLS 분자에 존재하는 황은 탄소 내지 산소에 비하여 SLS의 존재를 결정짓는데 매우 편리한 원소이다. 따라서, 외부 표면에 분포하는 황 원소의 분포를 FE-SEM (S4700, Hitachi)에 EDS (EMAX 7200-H, Horiba)를 장착하여 조사하였다.

[0043] 도 4a는 (d+z)로부터 결정화된 칼사이트 표면 황 원소의 정성적인 분포를 보여준다. 본 발명자들이 예측한 바와 같이 황의 분포는 작은 입자에서보다 큰 입자에서 비정상적으로 뚜렷하게 보인다. 큰 입자들은 SEM 이미징을 하는 동안 고에너지인 X선에 의해 손상된 크랙(crack)을 갖고 있다. 이러한 크랙들에 둘러싸인 표면은 작은 입자들과 비슷한 크기를 갖는 듯이 보인다. 따라서, 미확인된 XRD 피크는 아마도 SLS에 의해 영향을 받은 입자들에 의해 발생한 것으로 판단된다.

[0044] 한편, 특정한 온도에서 발생한 열 중량 감소는 특정 물질의 성질이다. 따라서, TGA는 어떠한 재료를 확인하고 그 순도를 판별하는데 많이 이용된다. 순수한 SLS와 침전된 입자의 열중량 감소는 'TGA (DTG-60H, Shimadzu)'로 비교하였다. (a+w), (d+z), 순수한 SLS의 열 중량 감소를 도 5에 나타내었다. (a+w)로부터 생성된 칼사이트는 중량의 44%를 약 1023 K에서 손실하였으며, 이는 이산화탄소의 분리에 의한 것이다. 순수한 SLS의 경우, 약 503 K에서 중량의 71%가 급격히 사라졌다. 하지만, (d+z)로부터 생성된 입자는 앞의 두 온도 즉, 1023 K에서의 순수한 칼사이트와 503 K에서의 순수한 SLS의 두 가지 열중량 손실을 보이고 있다. 이러한 결과는 (d+z)로부터 생성된 입자가 칼사이트와 SLS의 혼합물임을 의미하며, 위에서 우리가 가설로 내세운 거대반응요소(macoreactor)의 존재를 뒷받침한다. 큰 입자들은 (c+w)와 (c+y)에서 생성된 입자들에서도 관찰되지만, 그 큰 정도가 작은 입자들의 크기에 비하여 아주 심각한 정도가 아니기 때문에 거대반응요소(macoreactor)가 큰 입자들을 생성시켰다고는 생각하지 않는다. 황 원소의 분석이 상기 두 혼합용액{(c+w) 및 (c+y)}으로부터 생성된 입자들에 대해서도 이루어졌지만, 황 원소의 분포와 크랙들의 관련성은 발견되지 않았다(도 4b). 이는 미세반응요소(microreactor)들에 의해 생성된 입자들 간에 SLS가 존재하지 않기 때문이며, 이는 곧 큰 입자들이 거대반응요소(macoreactor)들에 의해 생성되지 않았다는 것을 의미한다.

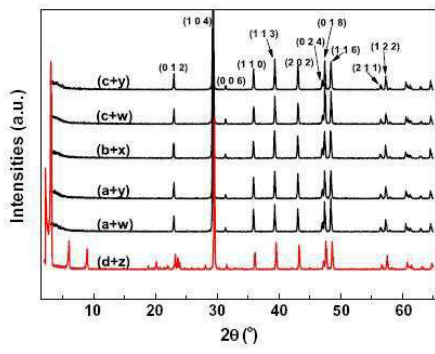
도면

도면1

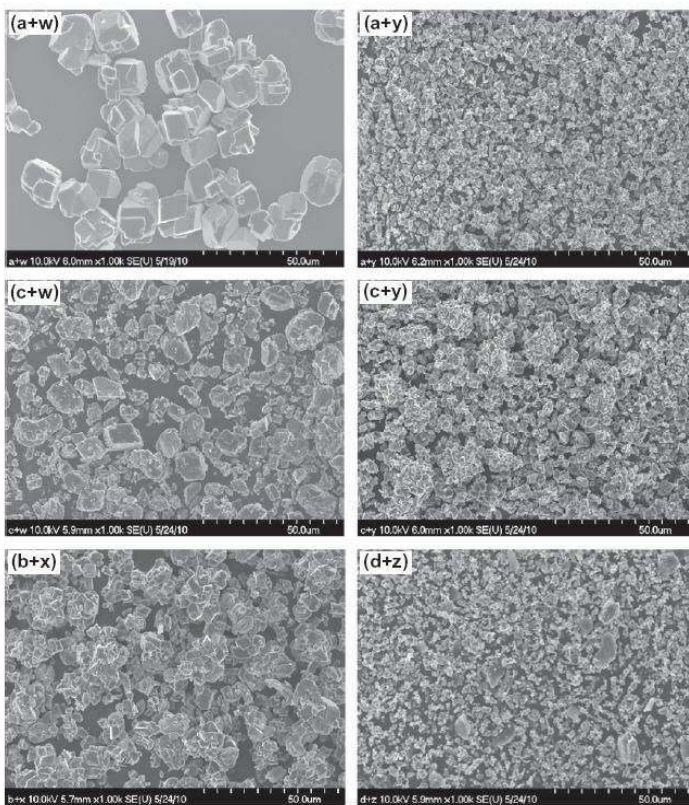




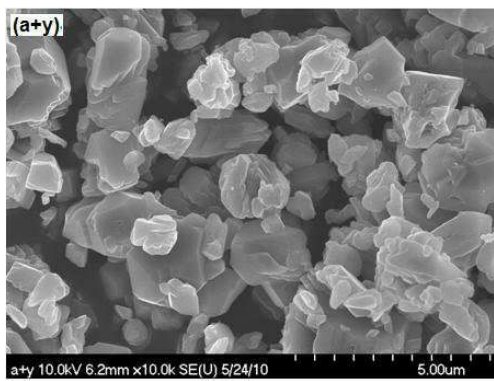
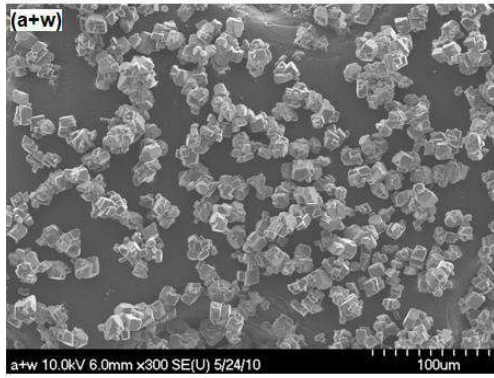
도면2



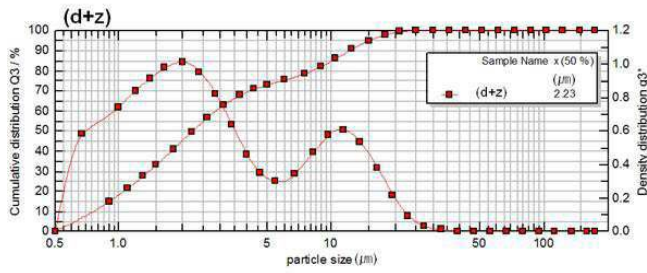
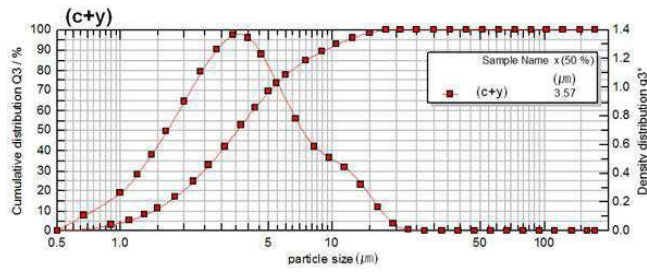
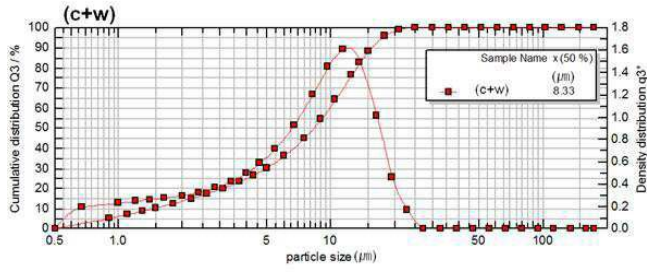
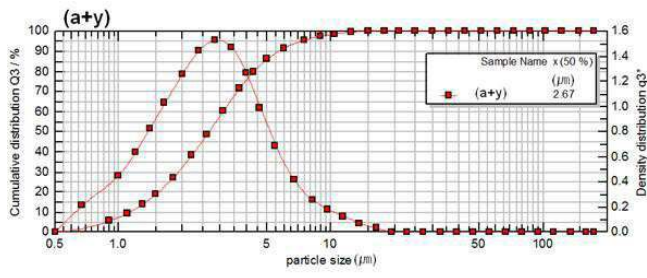
도면3a



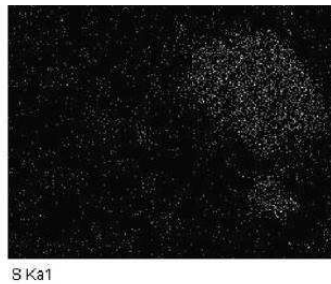
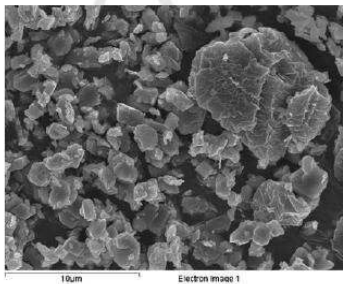
도면3b



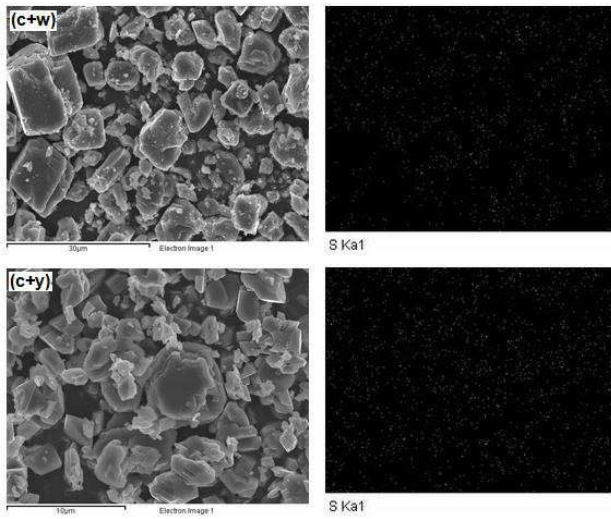
도면3c



도면4a



도면4b



도면5

