

## 미세유체 결정화기를 이용한 탄산칼슘 Biom mineralization

서승우 · 고관영 · 이창수 · 김인호<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
(2012년 10월 17일 접수, 2012년 11월 20일 채택)

### CaCO<sub>3</sub> Biom mineralization in Microfluidic Crystallizer

Seung Woo Seo, Kwan Young Ko, Chang Soo Lee and In Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea  
(Received 17 August 2012; accepted 20 November 2012)

#### 요 약

Polydimethylsiloxane (PDMS) 기반의 미세유체 시스템을 이용해 탄산칼슘의 결정화 실험을 수행하였다. 탄산칼슘의 결정화를 위한 다양한 반응방법 중 액체-액체 반응을 위해 염화칼슘 수용액과 탄산나트륨 수용액을 사용하였고 아스파르트산을 첨가하여 탄산칼슘 결정 중 베타라이트와 칼사이트의 생성에 어떤 차이를 보이는지 조사하였다. 그리고 탄산칼슘의 결정화 진행상황에서 결정핵 생성에 유리한 염화칼슘과 탄산나트륨의 비율을 조사하였다. 이를 위해 크리스마스 트리 모양의 미세유체 반응기를 사용하여 채널 내부에 염화칼슘과 탄산나트륨의 농도구배를 형성하도록 하였다. 미세유체 결정화기 내부를 광학현미경으로 촬영한 결과, 탄산나트륨과 염화칼슘의 농도비가 2:1일 때 결정핵이 생성됨을 확인하였고 핵 생성 이후의 결정 성장 과정을 촬영하여 결정형태의 변화를 관찰하였다. 아스파르트산의 첨가 시에 결정핵 생성과 성장을 저해하며 전체 결정형태 중 베타라이트의 비율이 높아짐을 보였다.

**Abstract** – Crystallization of CaCO<sub>3</sub> is practiced on a polymethylsiloxane (PDMS) - based microfluidic system. Liquid-liquid reaction was investigated by mixing calcium chloride (CaCl<sub>2</sub>) and sodium carbonate (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) solution to crystallize CaCO<sub>3</sub>. Aspartic acid (Asp) was added to investigate the morphology change such as vaterite and calcite. Suitable ratio of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub> was searched for initial seed formation. Christmas tree model was used as microfluidic device to form concentration gradient of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub>. After observing microfluidic channel by using optical microscope, we found that seeds of CaCO<sub>3</sub> were formed under the condition that the ratio of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and CaCl<sub>2</sub> was 2:1. Morphology of crystals were also observed as CaCO<sub>3</sub> crystals grow. When Asp was added, vaterite crystal was more frequently found in two morphologies (vaterite and calcite) and seed formation and crystal growth were inhibited.

Key words: Calcium Carbonate, Microfluidic System, Christmas Tree Model

#### 1. 서 론

자연계에 존재하는 풍부한 양과 우수한 물리적·화학적 특성으로 주목받고 있는 석회석, 즉 탄산칼슘(calcium carbonate)은 치약, 에나멜, 락카, 페인트, 화장품 등에 널리 쓰이고 있으며 플라스틱 복합재료로서의 우수한 물리·화학적 성질로 인해 그 수요가 점점 높아지고 있는 물질이다[1]. 탄산칼슘은 그 제조 방식에 따라 물리적 분쇄 및 과정을 통해 얻을 수 있는 중질 탄산칼슘(ground calcium carbonate)과 화학적 반응에 의해 얻을 수 있는 침강성 탄산칼슘(precipitated calcium carbonate)으로 나뉜다[2]. 중질 탄산칼슘의 특성상 결정의 크기를 균일하게 하거나 형태를 일정하게 제어하는데 어려움이 따른다. 이에

반해 화학반응을 이용하는 침강성 탄산칼슘의 경우 화학반응 시의 pH[3], 전도성[4], 온도[5,6], 첨가제나 불순물[7,8] 등의 조건을 통제하여 크기나 형태를 조절할 수 있으며 이러한 조절 조건에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

실험조건의 조절을 통해 통제할 수 있는 침강성 탄산칼슘의 특징 중에는 결정의 크기나 형태가 있다. 탄산칼슘이 형성하는 결정의 형태는 초기 무정형인 ACC (Amorphous Calcium Carbonate)에서 성장하여 세 가지 대표적인 결정 형태를 띠게 되는데 칼사이트와 아라곤나이트 그리고 베타라이트로 불리는 결정 형태들이다[9]. 이 세 가지 결정 형태 중 먼저 칼사이트는 대기 상에서 가장 안정한 결정형태로 직육면체의 결정구조를 띄게 되며 비교적 낮은 온도, 높은 pH 조건 하에서 결정 생성이 유리하다. 아라곤나이트와 베타라이트의 경우 칼사이트에 비해 불안정한 동질상(同質異像)으로, 상대적으로 높은 온도와 낮은 pH에서 결정생성이 유리하다[10]. 각각의 결정

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ihkim@cnu.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 KAIST 박선원 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

형태로는 아라고나이트는 침상형 결정구조를 띄며 베타라이트는 구형 결정구조를 지닌다.

이러한 결정 구조의 연구를 위한 침상성 탄산칼슘의 결정화 방법은 반응시키는 시료의 상에 따라 기체-액체[11,12] 반응, 액체-액체[13,14] 반응이 대표적이다. 기-액 반응의 대표적인 방법으로는 수산화칼슘 수용액에 이산화탄소 기체를 반응시키는 방법이 있으며, 액-액 반응의 대표적 예로는 염화칼슘 수용액과 탄산나트륨 수용액을 반응시켜 탄산칼슘을 결정화시키는 방법이 있다.

또한, 탄산칼슘은 자연 상에 암석의 형태로만 존재하는 것이 아니라 생물체의 일부분으로 합성이 되어 존재한다. 이러한 경로는 동물의 뼈, 치아나 조개와 같은 무척추동물의 껍질과 같은 형태로 존재하게 된다. 이런 식으로 생물이 골격이나 신체의 일부로 광물을 생성하는 과정을 *biomineralization*이라 한다. 이들 중 조개가 생성하는 탄산칼슘의 특이한 점은 탄산칼슘의 세 가지 *morphology* 중 한 가지로 구성된 것이 아니라 조개껍질의 안쪽과 바깥쪽이 서로 다른 결정형태로 존재한다[15]. 이것은 생물체가 탄산칼슘을 합성할 때에 안쪽과 바깥쪽의 탄산칼슘 합성을 위한 대사가 서로 다른 조건하에 선택적으로 이루어진다는 것을 의미한다. 이러한 조건으로 유력한 것이 결정화 과정에서 거대 산성분자인 아미노산의 작용이다[16]. 이를 이용하여 실험을 통한 탄산칼슘 결정화 과정에서 아미노산을 첨가제로 사용할 경우 결정화 과정에서 기존의 생성되던 결정형태 간의 비율과 다른 비율로 생성되는 것을 확인할 수 있다[12,13]. 또한 이러한 결정형태의 한 예로, 전복껍질의 파괴저항이 순수한 무기물 단결정에 비해 파괴저항력이 3,000배 이상으로 증가하는 효과를 보이는 데[17], 이러한 특성으로 미루어 결정형태의 존재비율은 재료의 물성에 영향을 줄 수 있다.

결정화 실험은 예전부터 리터단위 부피의 반응기 내에서 실험이 행해졌으나 최근 반응기 부피를 마이크로나 나노단위까지의 극소부피로 축소하는 미세유체 시스템(*microfluidic system*)을 도입하는 실험 방식이 각광받고 있다[18]. 미세유체 시스템은 *Lab on a chip*이라 불리며 거대하고 복잡해지는 실험 장치들을 *cm* 단위 작은 칩 형태의 미세유체 반응기로 스케일링-다운(*scaling down*)시키는 실험 장치이다. 이를 통해 기존 반응기의 복잡함을 해소할 수 있다. 또한, 미세유체 반응기 내에서의 반응 상황은 실시간으로 관찰할 수 있으며 소량의 샘플만으로도 실험이 가능하다. 미세유체 반응기 내부에 흐르는 유체는 기본적으로 층류를 형성하며[19] 좁은 채널 폭으로 인해 전단응력의 영향을 크게 받는다. 또한, 여러 샘플의 주입 시 생성되는 다상류의 반응은 확산현상에 의존하여 발생하며, 이러한 확산현상의 조절을 위해서 샘플의 주입속도나 채널의 길이, 혹은 구불구불한 구조를 이용한다.

미세유체 시스템의 대표적 제작법은 실리콘 고분자 몰드인 *polydimethylsiloxane* (PDMS)를 이용하는 방식으로 반도체 사진공정(*photolithography*)[20]과 고분자 중합체를 이용하는 소프트-리소그래피(*soft-lithography*)[21,22]으로 구성된다. 우수한 내구성과 높은 *interfacial free energy*로 *molding* 시 다른 고분자와의 접착이 없는 점, 투명한 성질을 이용하여 광학현미경을 이용해 내부의 반응을 직접 관찰하는 것이 장점이다.

본 연구에서 사용한 미세유체 시스템은 결정화반응 시 용액의 농도구배를 형성시킬 수 있도록 한 크리스마스트리 미세유체 반응기이다. 이 패턴의 반응기에서는 주입구 부분을 지나 *gradient generator* 부분과 *detection channel* 부분으로 나뉘어 있으며 *gradient generator*를

지나면서 분자가 확산되어 *detection channel*에 이르러서는 하나의 채널에서 농도 구배를 갖는 흐름을 생성하게 된다[23].

탄산칼슘 결정화 실험과 미세유체 시스템을 결합하여 미세유체 반응기 내부에서의 결정화 연구는 아직 보고된 예가 적다. 결정의 성장과정을 실시간으로 직접 관찰할 수 있다는 점에서 기존의 리터단위 결정화 연구에서 확인하지 못했던 것들을 미세유체 결정화 시스템으로 관찰할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 아미노산 첨가를 통한 *biomineralization* 과정까지 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료 및 시약

액체-액체 반응을 통한 탄산칼슘 결정화를 위한 시약으로 탄산나트륨(Duksan, Korea)과 염화칼슘(Oriental Chemical Industries, Korea) 샘플을 2차 증류수를 이용하여 제조하였다. 결정화 과정에서의 pH를 7.5로 일정하게 조절하기 위해서 Tris 완충용액(Sigma, USA)과 염화수소(Oriental Chemical Industries, Korea)를 이용했다. 또한 첨가제로 사용하기 위해 pH 7.5인 Tris 완충용액에 아스파르트산(Samchun, Korea)을 다른 시료들과 마찬가지로 2차 증류수를 이용하여 제조하였다.

미세유체반응기의 제조를 위해 실리콘 웨이퍼 위에 양각형태의 패턴을 새기기 위한 photoresist (PR)로는 SU-8 (NIPPON KAYAKU, Japan)과 SU-8 developer (NIPPON KAYAKU, Japan)가 사용되었으며 미세유체 반응기의 실리콘 몰드 제작을 위해 Polydimethylsiloxane (PDMS)의 제조에는 SYLGARD® 184 Silicone Elastomer base (Dow Corning, USA)와 SYLGARD® 184 Silicone Elastomer curing agent (Dow Corning, USA)를 사용하였다.

### 2-2. 실험기기 및 장치

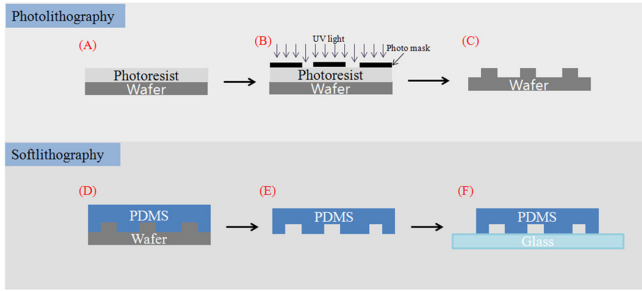
미세유체 반응기의 제작을 위한 양각패턴의 웨이퍼 제작 시 PR의 높이조절을 위한 Spin coater로 Spin 1200D (MIDAS, England)를 사용하였다. PR에 UV를 조사시키기 위해 Aligner로 MDA-400M-06 (MIDAS, England)를 사용하였다. 웨이퍼를 bake하기 위해 hot plate로 NDK-1K (ASONE, Japan)를 이용하여 웨이퍼를 가열해 주었으며 development 과정 수행에는 GLIPS-G (Global lab, Korea)를 이용했다.

미세유체 반응기를 이용한 결정화 과정 관찰을 위해 반응기 내부에 샘플을 주입하는데 주사기 펌프(Harvard, USA)를 사용하였으며 1.0 ml 부피의 주사기를 이용해 용액을 주입하였으며 결정화 과정을 관찰하기 위해 광학 현미경(Nikon, Japan)을 이용하였다. 측정된 이미지들을 분석하기 위해서 이미지 분석 프로그램 Image-pro plus (Media cybernetics, CA, USA)를 이용하였다.

### 2-3. 실험방법

#### 2-3-1. 미세유체 반응기의 제조

미세유체 반응기의 제작용 SU-8을 이용한 반도체 공정을 통해 양각 패턴이 새겨진 실리콘 몰드를 준비하기 위해 원형의 실리콘 웨이퍼 위에 SU-8을 덜어내어 채널의 높이를 60  $\mu\text{m}$ 로 맞추기 위하여 2,300 rpm으로 30 sec 동안 스핀코팅 해주었다. 또한, photolithography (Fig. 1A, B, C)를 통해 제작된 채널이 새겨진 웨이퍼를 마스터로 하여 복제 마이크로 몰딩 방법(replica micromolding method)을 사용하였다. 먼저 소프트-리소그래피를 위해 PDMS와 가교제의 혼합비

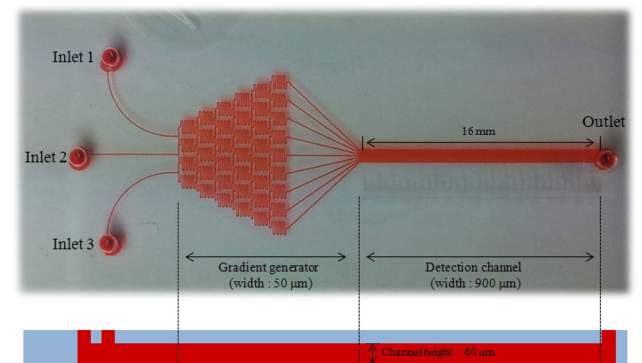


**Fig. 1. Fabrication method of PDMS chip, (A) Coating photoresist on Si wafer, (B) Exposure to UV on wafer for photo mask, (C) Dipping in developer to develop wafer, (D) Pouring PDMS on wafer and casting, (E) Tearing off PDMS on wafer, (F) Plasma bonding on glass with PDMS.**

가 10 : 1이 되도록 유리막대로 저어 혼합하였다. 그 후 혼합된 PDMS를 실리콘 마스터 위에 덮어준 뒤 진공펌프를 이용하여 혼합 과정에서 발생했던 기포를 제거해준 후 65 °C의 온도에서 4시간 이상 가교시켰다(Fig. 1D). 가교가 끝난 PDMS 몰드는 실리콘 몰드에서 분리해 내어 주입구와 출구직경을 1.5 mm의 펀칭 기구로 뚫었다(Fig. 1E). PDMS 몰드의 음각패턴의 패턴이 새겨진 면과 슬라이드 글라스를 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 통한 표면개질을 통하여 접합시켰다(Fig. 1F).

2-3-2. 탄산칼슘의 결정화 실험

먼지와 같은 이물질 유입을 방지하고 기포발생을 막기 위해 미리 채널 내부에 증류수를 채워둔 미세유체 반응기를 광학 현미경에 올려두었다. 시린지 펌프에 설치된 100 mM의 염화칼슘 Tris 완충용액이 들어있는 1.0 ml 부피의 주사기를 준비하여 미세유체 반응기에서 Fig. 2의 inlet 1에, 50 mM Tris 완충용액만 들어있는 1.0 ml 부피의 주사기를 inlet 2에, 그리고 100 mM의 탄산나트륨 Tris 완충용액이 들어있는 1.0 ml 부피의 주사기를 inlet 3에 연결하여 총 3개의 주사기를 연결하였다. 0.5 µl/min의 유속으로 동시에 시린지 펌프를 이용해 주입한 후 광학현미경에 연결된 컴퓨터로 시간의 경과에 따른 탄산칼슘의 결정화 과정을 관찰하였다. 또한 첨가제로 아스파르트산의 효과를 알아보기 위해 이전의 실험에서 염화칼슘이나 탄산나트륨의 주입구 외에 50 mM Tris 완충용액이 주입되던 Fig. 2의 inlet 2에 Tris 완충용액 대신 100 mM 아스파르트산 Tris 완충용액이 들어있는 용액으로 시료를 바꾸어주었다.



**Fig. 2. Chip design of christmas tree microfluidic device.**

2-3-3. 탄산칼슘 결정화의 관찰방법

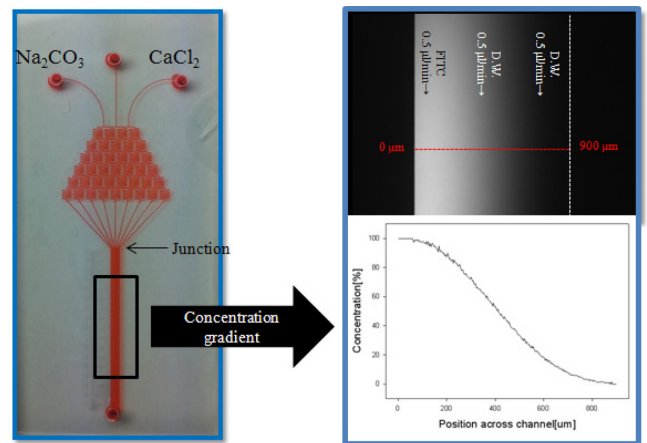
크리스마스트리 모양의 반응기 내부를 통과하는 샘플이 gradient generator 부분을 거치며 각 채널마다 샘플의 혼합비가 달라지며 농도가 달라진다. 이후 여러 채널들이 detection channel에서 하나의 흐름으로 합쳐질 때 detection channel 내부에서 농도구배를 형성하게 된다. 농도구배를 시각적으로 확인하기 위해 fluorescein isothiocyanate (FITC)를 주입하여 detection channel에서 FITC 형광을 촬영하였다. 탄산칼슘 결정화를 위한 초기 핵 생성에 유리한 탄산나트륨과 염화칼슘의 농도비를 알아내기 위하여 detection channel 내에서도 가장 농도구배가 확립되는 중간부분 7 mm 구간을 광학 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3-1. 미세유체 반응기 내에서의 탄산칼슘 결정화

탄산나트륨과 염화칼슘을 주입하고 탄산칼슘 결정화를 관찰하였다. 결정핵은 시료를 주입한 후 2-3분 사이에 생성되었다. 결정화 반응기 내부에서 탄산나트륨의 농도 분포는 Fig. 3의 detection channel의 왼쪽 벽에서 가장 높고 오른쪽으로 갈수록 낮아지는 선형의 농도구배를 형성할 것으로 예상된다. 이는 Fig. 3의 오른쪽 위 그림에서 FITC 형광 농도 분포로서 확인하였다. FITC 농도 그래프는 Fig. 3의 오른쪽 아래 그림에 있으며 선형으로 감소한다. 반면 염화칼슘의 농도는 Detection channel의 오른쪽 벽에서 가장 높다. 그 결과, 채널 벽에서 Detection channel 내부의 점까지 거리로 그 점에서 탄산나트륨과 염화칼슘의 농도를 추산할 수 있다. Fig. 4는 Fig. 3를 반시계 방향으로 90도 회전한 것이다. Fig. 4에서 염화칼슘이 최고농도를 보이는 윗벽과 점선으로 표시한 결정핵 생성 구역사이 거리와 탄산나트륨이 최고 농도를 보이는 아래 벽에서 핵 생성 구역까지 거리를 비교하면 거리의 비는 2:1이다. 이를 통해 탄산칼슘의 결정핵 생성에 유리한 탄산나트륨과 염화칼슘의 농도비는 2:1인 것을 알 수 있다.

결정핵 생성 이후의 변화를 시간에 따라 관찰한 결과, 초기에는 위에서 설명한 대로 농도비가 2:1에 해당하는 영역에 치우쳐서 결정이 생성되었지만 시간이 5 min에서 15, 30, 60 min으로 경과할수록 초기 결정성장 구역보다 채널의 가운데 부분에서의 결정성장이 활발해졌다(Fig. 5A, C, E, G). 탄산칼슘 생성을 위해 탄산나트륨과 염화칼



**Fig. 3. Concentration gradient in detection channel (0.5 µl/min), Right top: image of FITC across detection channel, Right bottom: graph of concentration gradient of FITC concentration.**

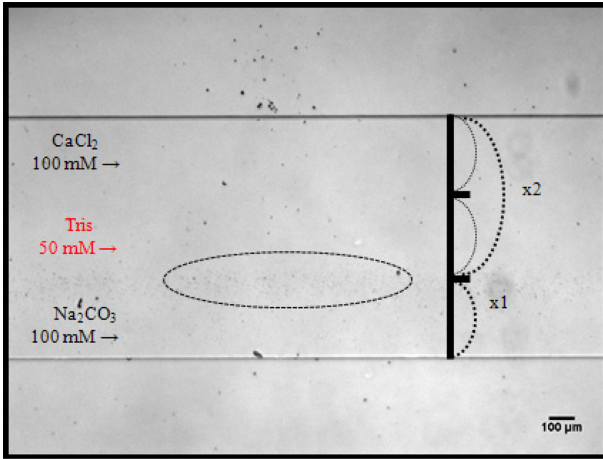


Fig. 4. Optical image of initial crystallization region.

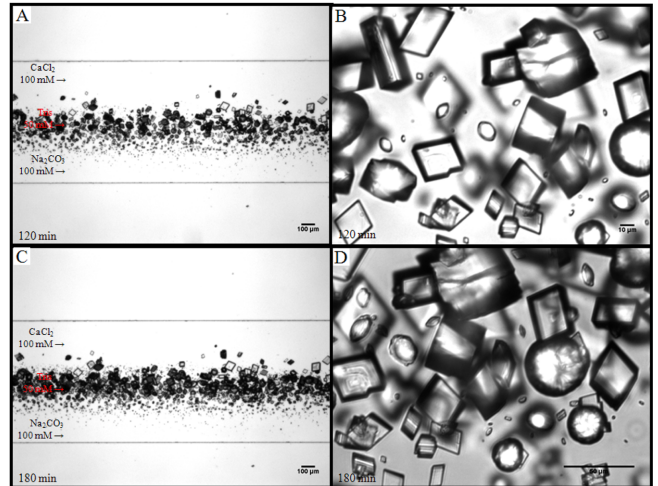


Fig. 6. History of crystallization by  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  after 60 min; (A) Optical image of crystals after 120 min, (B) Optical image of crystals magnified 10 times of A, (C) After 180 min, (D) Magnified 10 times of C.

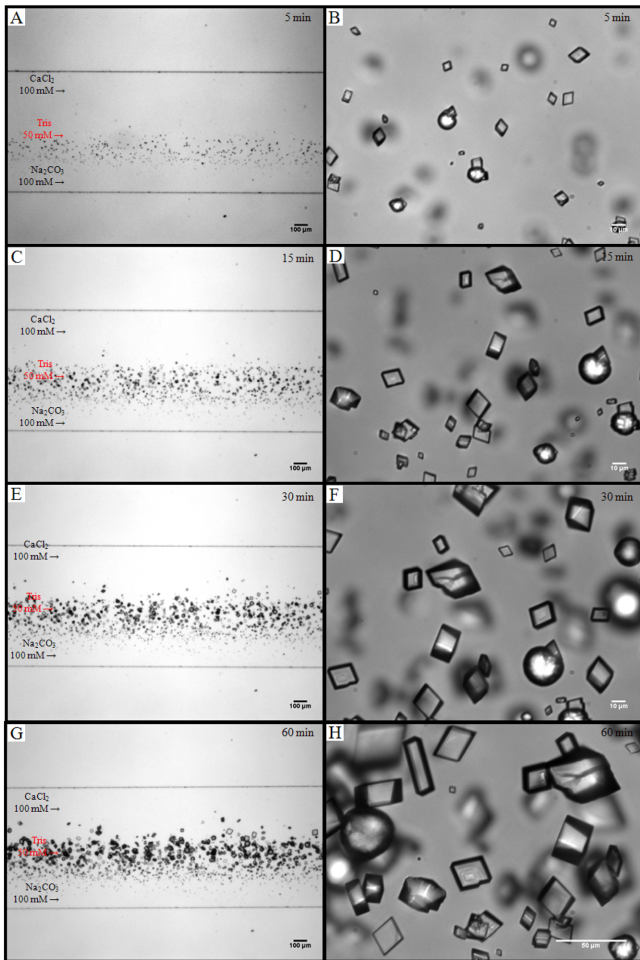


Fig. 5. History of crystallization by  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (A) Optical image of crystals after 5 min, (B) Optical image of crystals magnified 10 times of A, (C) After 15 min, (D) Magnified 10 times of C, (E) After 30 min, (F) Magnified 10 times of E, (G) After 60 min, (H) Magnified 10 times of F.

습이 1:1 반응을 하는 것이 결정 성장에 유리하다. 결정핵 생성에는 탄산나트륨과 염화칼슘 농도비가 2:1일 때 유용하지만, 결정이 성장하는 데에는 두 물질이 동일 농도인 채널 가운데로 결정 성장구역이

옮겨가는 모습을 보였다. 이는 핵 생성과 결정 성장이 다른 메커니즘으로 진행됨을 의미한다[24].

채널 가운데 부분에서 결정의 성장을 관찰한 결과 Fig. 5와 같이 탄산칼슘 결정의 결정형태를 파악했다. 결정형태상 육면체인 칼사이트 결정이 다수이었다. 낮은 비율로 구형의 베타라이트도 관찰할 수 있었다. 하지만 침상형 결정구조인 아라곤나이트는 확인할 수 없었다. Fig. 5A, C, E, G를 10배 확대하여 관찰한 Fig. 5B, D, F, H의 결정 성장과정에서 볼 수 있듯이 탄산칼슘 결정은 시간이 5 min에서 60 min으로 경과함에 따라 계속해서 성장하였다.

기존의 결정화 실험에서 보고된 결정의 직경은 보통 10 μm 이하였다[13]. 그러나 본 실험에서는 채널 높이인 60 μm에 가득 찰 정도까지 계속 성장하였다. 결정이 채널 높이인 60 μm에 다다른 이후인 120분 후에는 Fig. 6A와 이를 10배 확대한 Fig. 6B와 같이 새로운 결정핵들이 생성되는 것을 관찰했다. 이어서 180 min이 지난 Fig. 6C와 이를 확대한 Fig. 6D에서처럼 새롭게 생성된 결정핵들의 성장이 활발히 이루어졌다. 미세 유체 흐름 조건에서는 유동의 레이놀즈 수가 작아 전단력이 결정 성장에 미치는 영향이 작고 이를 통해 미세 유체 반응기 내에서는 결정핵의 생성, 결정 성장이 여러번 반복되는 것을 보였다. 이때 결정의 직경이 채널의 높이까지 증가하다 옆으로 늘어나지 않고 멈추는 것을 통해, 결정 성장이 3차원적으로 제한받음을 알았다. 미세 유체 반응기 내부에서 탄산칼슘 결정이 3차원 공간 내에서 어느 방향으로도 장애물이 없는 범위까지만 크기의 성장이 가능하다는 것을 의미한다.

### 3-2. 아스파르트산 첨가 시의 탄산칼슘 결정화

탄산나트륨과 염화칼슘의 주입은 이전 실험과 동일하게 하여 같은 농도구배를 형성시켰다. 첨가제로 아스파르트산이 결정화에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Fig. 2의 inlet 2에 아스파르트산을 주입하였다. Detection channel에서 아스파르트산의 농도가 Fig. 7과 같이 가운데 부분에서 가장 높으리라 예상하였고 Fig. 3와 같이 FITC로 촬영하여 농도 분포를 확인하였다.

이 그래프를 기준으로 아스파르트산 첨가시의 결정핵 생성구역을

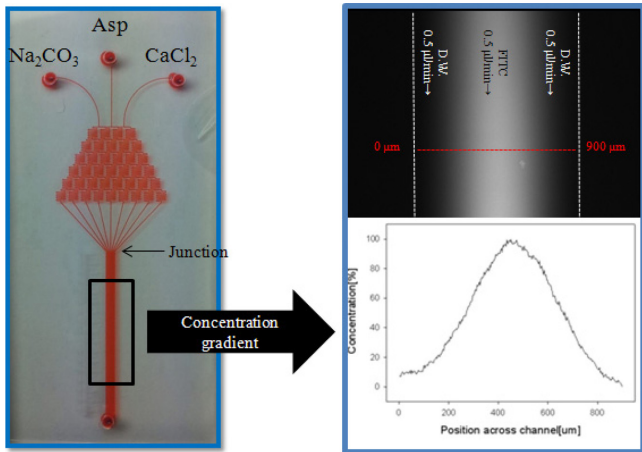


Fig. 7. Concentration gradient in detection channel with asp (0.5 µl/min).

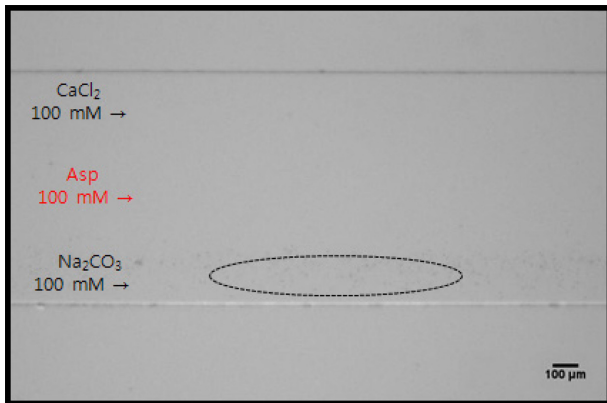


Fig. 8. Optical image of initial crystallization with Asp.

관찰한 결과, Fig. 8의 점선으로 표시된 부분과 같이 첨가제가 없을 때보다 채널 벽에 더 가까운 구역에서 결정핵이 생성되는 것을 확인했다. 이를 통해 아스파르트산이 높은 농도로 존재하는 채널 가운데 부분에서는 탄산칼슘 결정의 생성이 억제되는 것을 알 수 있었다. 또한 결정핵 생성까지 걸린 시간이 2~3 min 이내에 생성된 이전 실험과 달리 5 min이 넘어서야 결정핵이 생성되기 시작했다. 이와 같은 결정핵 생성 구역의 변화와 생성 시간의 지연으로 보아, 아스파르트산이 탄산칼슘의 결정화 과정에서 억제제로 작용함을 알 수 있었다. 또한 결정핵이 생성된 구역이 탄산나트륨이 고농도로 분포하는 구역이었다. 결정핵 생성에서 탄산나트륨 농도가 높아야 하는 조건은 이전 실험과 마찬가지로였다.

시간 경과에 따른 결정 성장 변화를 살펴 보면, 반응 시작 후 15 min부터 30, 60 min 경과한 Fig. 9A, C, E에서 보듯이 앞서 논의한 결정화와 달리 결정 성장구역이 탄산나트륨과 염화칼슘 농도가 모두 높은 채널 가운데로 이동하지 않았다. 아스파르트산의 농도가 높은 중간으로 결정 성장 영역이 이동하지 못하고 채널 아래쪽에서만 결정이 성장하는 모습을 볼 수 있었다. 결정의 형태에서 보면, 베타라이트가 다수 나타났고 소수의 칼사이트가 관찰되었다. 칼사이트가 지배적이던 앞서의 실험과 달리 Fig. 9A, C, E를 10배 확대한 Fig. 9B, D, F에서 확인할 수 있듯 구형의 베타라이트가 차지하는 비율이 크게 높아졌다. 또한 Fig. 5B, D, F, H와 비교해 보았을 때 결정의 크기가 훨씬 작음을 알 수 있다. 또한 결정 성장 속도가 매우 느려 시

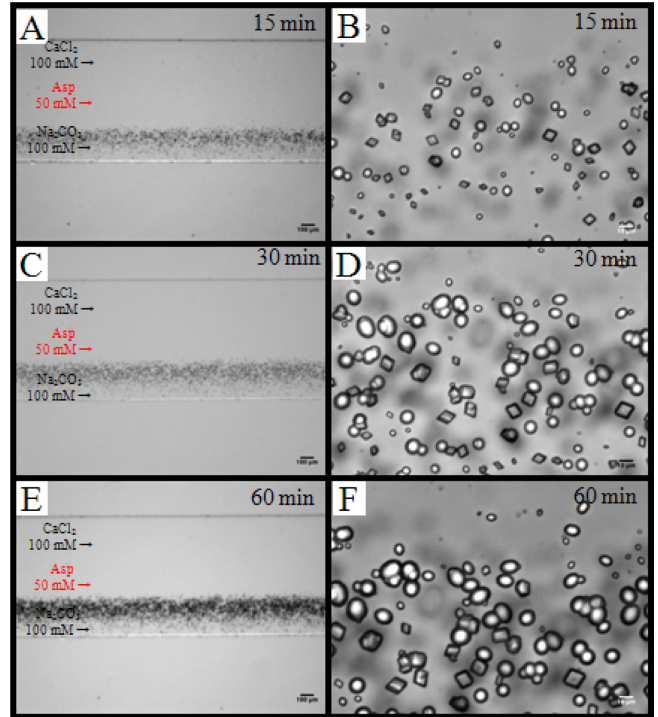


Fig. 9. History of crystallization by CaCl<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with Asp; (A) Optical image of crystals after 5 min, (B) Optical image of crystals magnified 10 times of A, (C) After 15 min, (D) Magnified 10 times of C, (E) After 30 min, (F) Magnified 10 times of E.

간이 지남에 따라 결정 형태의 변화가 나타나지 않았다.

#### 4. 결 론

탄산칼슘 결정화에 미세유체 시스템을 접목시키는 실험을 하여 초기 결정핵 생성에 유리한 탄산나트륨과 염화칼슘 농도비와 이후의 결정성장 경향 및 첨가제로 아스파르트산을 주입했을 때 결정화 반응의 차이에 대해서 조사하였다.

첨가제가 없을 때 초기 결정핵 생성 시에서는 탄산나트륨과 염화칼슘의 농도비는 2:1이었으며 결정의 성장에는 탄산나트륨과 염화칼슘 농도비가 1:1이었다. 생성되는 결정형태는 칼사이트와 베타라이트가 있었으며 이 중 칼사이트의 비율이 높았다. 또한 미세유체 반응기 내에서는 기존의 리터규모의 실험에서 보다 결정이 더 크게 성장하는 것을 확인하였다. 결정의 크기 성장에서 한계가 있었으며 미세유체 반응기 내부의 3차원적 구조의 영향을 받음을 알 수 있었다.

아스파르트산을 첨가제로 사용할 시에는 억제제로 작용하여 첨가제가 고농도인 부분에서는 아스파르트산이 탄산칼슘 결정생성을 억제하였으며 첨가제 농도가 작은 부분에서 결정이 자랐지만 결정 크기 역시 작았다. 또한 결정형태는 칼사이트와 베타라이트로 공존하였고 베타라이트의 비율이 훨씬 높았다.

#### 감 사

본 연구는 한국연구재단의 기초연구지원사업에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 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 Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **35**(2), 186-191(1997).
- Park, J. W., Kim, J. S., Ahn, J. W. and Han, C., "A Study on Characteristics of Precipitated Calcium Carbonate Prepared by the Nozzle Spouting Method," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(1), 67-72(2006).
- Han, Y. S., Hadiko, G., Fujii, M. and Takahashi, M., "Crystallization and Transformation of Vaterite at Controlled pH," *Cryst. Growth*, **289**, 269-274(2006).
- Carmona, J. G., Morales, J. G. and Clemente, R. R., "Rhombohedral-scalenohedral Calcite Transition Produced by Adjusting the Solution Electrical Conductivity in the System  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ," *J. Colloid and Interface Sci.*, **261**, 434-440(2003).
- Han, H. K., Kim, B. M. and Kim, J. A., "Influence of Temperature and PAA(PolyAcrylic Acid) Solution in the Formation of Calcium Carbonate Crystal," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(6), 1052-1056(2008).
- Altay, E., Shahwan, T. and Tanoglu, M., "Morphosynthesis of  $\text{CaCO}_3$  at Different Reaction Temperatures and the Effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the Particle Morphology and Polymorph Stability," *Powder Technol.*, **178**, 194-202(2007).
- Hou, W. and Feng, Q., "A Simple Method to Control the Polymorphs of Calcium Carbonate in  $\text{CO}_2$ -diffusion Precipitation," *J. Cryst. Growth*, **282**, 214-219(2005).
- Manolia, F., Kanakisa, J., Malkajb, P. and Dalasa, E., "The Effect of Aminoacids on the Crystal Growth of Calcium Carbonate," *J. Cryst. Growth*, **236**, 363-370(2002).
- Lyu, S. G., Park, N. K., Sur, G. S. and Lee, T. J., "Influence of Polymorphs of Calcium Carbonate on Their Reactivity with  $\text{H}_2\text{S}$ ," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(2), 174-180(2001).
- Song, S. M. and Kim, I. H., "Biom mineralization of Calcium Carbonate by Adding Aspartic Acid and Lysozyme," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(8), 1749-1753(2011).
- Jung, W. M., Kang, S. H., Kim, W. S. and Choi, C. K., "Particle Morphology of Calcium Carbonate Precipitated by Gas Liquid Reaction in a Couette Taylor Reactor," *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 733-747(2000).
- 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.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(1), pp. 109-113(2011).
- Kim, J. H., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by Addition of Various Amino Acids," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **47**(2), 213-219(2009).
- Hwang, D. J., Cho, K. H., Choi, M. K., Yu, Y. H., Lee, S. K., Ahn, J. W., Lim, G. I., Han, C. and Lee, J. D., "Effects of Sodium Dodecyl Benzenesulfonic Acid (SDBS) on the Morphology and the Crystal Phase of  $\text{CaCO}_3$ ," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(9), 1927-1935(2011).
- Naka, K. (ed), "Biom mineralization I," Springer, New York(2007).
- Addadi, L. and Weiner, S., "Interactions Between Acidic Proteins and Crystals: Stereochemical Requirements in Biom mineralization," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **82**, 4110-4114(1985).
- Kim, J. H., Kim, J. M., Kim, W. S. and Kim, I. H., "Polymorphism of Calcium Carbonate Crystal by Silk Digested Amino Acid," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **46**(6), 1107-1112(2008).
- Yin, H., Ji, B., Dobson, P. S., Mosbahi, K., Glidle, A., Gadegaard, N., Freer, A., Cooper, J. M. and Cusack, M., "Screening of Biom mineralization Using Microfluidics," *Anal. Chem.*, **81**(1), 473-478(2009).
- Jung, J. H. and Lee, C. S., "Droplet Based Microfluidic System," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 545-555(2010).
- Revzin, A., Tompkins, R. G. and Toner, M., "Surface Engineering with Poly(ethylene glycol) Photolithography to Create High-Density Cell Arrays on Glass," *Langmuir*, **19**(23), 9855-9862(2003).
- Xia, Y. and Whitesides, G. M., "Soft Lithography," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 550-575(1998).
- Jo, B. H., Van Lerberghe, L. M., Motsegood, K. M. and Beebe, D. J., "Three-Dimensional Micro-Channel Fabrication in Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer," *J. Microelectromech. Syst.*, **9**(1), 76-81(2000).
- Dertinger, S. K. W., Chiu, D. T., Jeon, N. L. and Whitesides, G. M., "Generation of Gradients Having Complex Shapes Using Microfluidic Networks," *Anal. Chem.*, **73**(6), 1240-1246(2001).
- Desiraju, G. R., Vittal, J. J. and Ramanan, A., "Crystal Engineering," World Scientific(2011).