

## Polymerized complex법에 의한 ZnWO<sub>4</sub> nanopowder의 제조

류정호\* · 임창성<sup>†</sup> · 오근호\*

\*한양대학교 세라믹공학과 CPRC

한서대학교 신소재연구소 CPRC

(2002년 2월 14일 접수; 2002년 3월 14일 승인)

## Synthesis of ZnWO<sub>4</sub> Nanopowders by Polymerized Complex Method

Jeong Ho Ryu\*, Chang Sung Lim<sup>†</sup> and Keun Ho Auh\*

\*Department of Ceramic Engineering, CPRC, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Institute of Advanced Materials, CPRC, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

(Received February 14, 2002; Accepted March 14, 2002)

### 초 록

착체중합법을 사용하여 nano-size의 ZnWO<sub>4</sub> powder를 제조하였다. 금속이온물질로서 zinc nitrate와 tungstic acid를 사용하였으며 용매는 ethylene glycol을 사용하였다. 300°C부터 600°C의 온도 영역에서 하소한 분말에 대해 열분해 및 결정화 과정, 분말의 형상, 입도 변화 양상을 분석하였다. 일반적인 고상합성시에 필요한 온도보다 현저히 낮은 온도인 400°C에서 ZnWO<sub>4</sub>상이 생성되었으며, 600°C에서 완전한 결정상을 얻을 수 있었다. 합성된 분말은 400°C와 500°C에서 원형과 silk-worm 형태가 혼합된 입자 형상을 나타내었고, 600°C에서 보다 균질한 양상을 나타내었다. 합성된 분말의 입자 크기는 400°C~600°C의 온도영역에서 19.9~24.2 nm 정도로 매우 미세하였으며, 하소 온도가 증가함에 따라 분말의 결정상과 입도가 증가하는 것을 확인하였다.

### ABSTRACT

ZnWO<sub>4</sub> nano-powders were successfully prepared by polymerized complex method using zinc nitrate and tungstic acid as starting materials. In order to investigate the thermal decomposition and crystallization process, the polymeric precursors were heat-treated at temperatures from 300 to 600°C for 3 h, and the heat-treated powders were characterized by XRD and FTIR. The surface morphology of the heat-treated powders were observed using SEM and TEM. The crystallite size was measured by X-ray analysis. Crystallization of the ZnWO<sub>4</sub> powders were detected at 400°C and entirely completed at a temperature of 600°C. The particles heat-treated at 400 and 500°C showed primarily co-mixed morphology with spherical and silkworm-like forms, while the particles heat-treated at 600°C showed more homogeneous morphology. The average crystalline sizes were 19.9~24.2 nm showing an ordinary tendency to increase with the temperatures from 400 to 600°C.

**Key words :** ZnWO<sub>4</sub>, Nanopowder, Polymerized complex method, Crystallization process, Surface morphology

### 1. 서 론

ZnWO<sub>4</sub>, MgWO<sub>4</sub>, CdWO<sub>4</sub> 등의 monoclinic tungstate 물질들은 MASER(Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) 특성<sup>1)</sup>을 갖는 물질로서, 우주통신, 군사용 레이다, 전파 망원경 등의 소자에 응용되어 왔으며, 근래에는 scintillation 소자<sup>2,4)</sup>로의 응용 방안이 급속히 연구되고 있다. 특히 ZnWO<sub>4</sub>의 경우에는 종래에 사용되던 Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BGO)에 비해 흡습성(hygroscopicity)이 낮고 제조비가 낮은 장점 때문에 scintillator 소자로의 연구가 보다 활발히 진행되고 있다. 이러한 ZnWO<sub>4</sub> 분말을 고상합성법<sup>5)</sup>에 의해 제조하는 방법이 보고되고 있으나, 고상합성법에 의

한 분말제조 방법은, 합성온도가 비교적 높고(> 900°C), 나노 입도를 가지는 분말을 제조하기 어려우며, 균일한 조성의 분말을 제조하기 힘든 단점이 있다. 또한 Sen<sup>6)</sup>등이 습식법으로 ZnWO<sub>4</sub> 분말을 합성하였으나 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>를 원료물질로 사용하였기 때문에, Na 이온이 불순물로 작용될 가능성이 있다.

본 연구에 사용된 착체중합법(polymerized complex method)은 균질한 다성분계 산화물을 제조하기 위해서 Pechini<sup>7)</sup>에 의해 처음 제안된 polymeric precursor 방법의 수정된 형태<sup>8,10,12)</sup>로 고상반응법 및 다른 액상법<sup>9,11,14)</sup>에 비해 균일성이 우수하고 합성온도가 낮으며, 합성된 분말의 입도가 작은 장점<sup>12)</sup>이 있다. Fig. 1에서와 같이 카르복산은 1개의 분자내에 세 개의 카르복실기(-COOH)를 가지고 있으며 하나의 금속 이온을 포함하고 있다. 각각의 금속이온을

<sup>†</sup>Corresponding author : cslim@hanseo.ac.kr

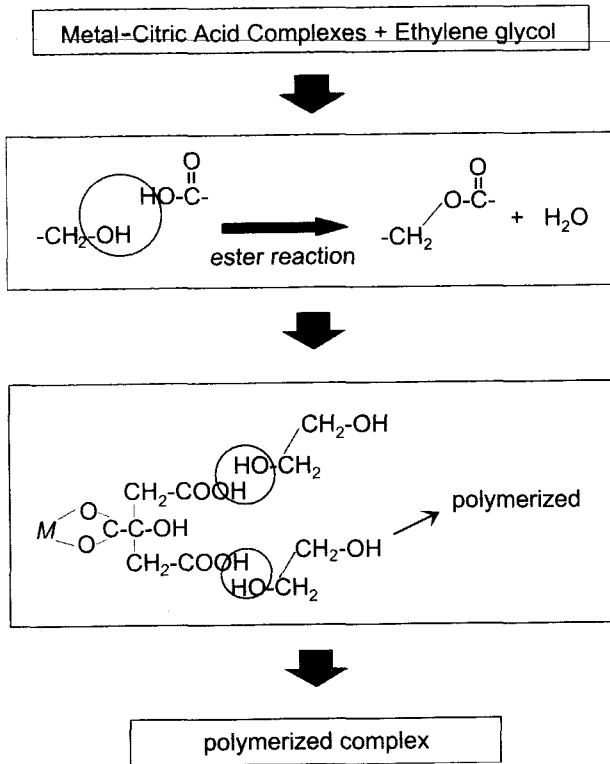


Fig. 1. Schematic diagram of ester reaction between metal citric acid complexes and ethylene glycol.

포함하고 있는 카르복시기를 구성에 맞게 혼합한 다음 ethylene glycol과 반응시키는 것에 의해 탈수 에스테르화 반응이 3차원적으로 진행하며, 교차 결합이 포함된 망목 상의 폴리에스테르가 생성된다. 고분자의 열분해는 300°C 이상의 고온에서 중합수지가 가열되면서 일어나며, 높은 점성을 띤 고분자 망목에서는 양이온 이동도가 낮기 때문에 열분해과정 동안 각 금속 양이온들의 뚜렷한 분급 현상이 일어나지 않는다. 따라서 목적하는 조성을 갖는 복합산화물을 비교적 저온에서 고순도로 합성하는 것을 가능하게 한다.

본 연구에서는 이러한 착체중합법의 장점들을 활용하여 nano-size를 갖는 ZnWO<sub>4</sub> powder를 제조하였다. XRD, TG-DTA, FT-IR을 이용하여 제조된 precursor의 열분해 과정 및 결정화 과정을 분석하였으며, SEM, TEM을 이용하여 하소된 분말의 입자형상과 하소온도 변화에 따른 입도변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 금속 양이온 source로 zinc nitrate hexahydrate(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Junsei Chemical), Tungstic acid (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, ACROS Organic), chelating agent로 Citric acid (CA, HOC(CO<sub>2</sub>H)(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, Wako Pure Chemical), 용매로서 Ethylene glycol(EG, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Kanto Chemical)

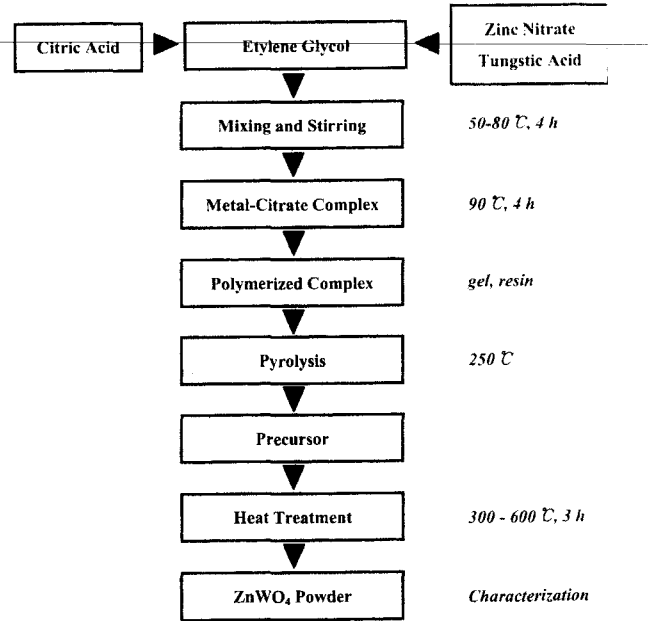


Fig. 2. Flow chart for synthesis of ZnWO<sub>4</sub> nanocrystalline powders by the polymerized complex method.

를 사용하였다. Fig. 2에 ZnWO<sub>4</sub> 분말 제조를 위한 공정도를 나타내었다. 먼저 citric acid를 ethylene glycol에 용해하였다. 용해도를 높이기 위하여 물중탕을 이용하여 50°C로 유지하면서 stirrer 장치를 이용하여 약 60분간 교반시켜 주었다. Citric acid가 완전히 용해하여 투명한 용액이 되면, zinc nitrate hexahydrate를 용해하여 투명한 반응 용액을 얻었다. 그 다음, 온도를 70°C로 올려서 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>를 용해시켰다. 반응물이 완전히 용해된 용액을 70°C에서 약 30분간 추가로 교반한 후 반응 온도를 90°C로 올린 후에 수시간 동안 폴리에스테르화 반응을 진행시켰다. 폴리에스테르화 반응이 진행되면서 점도가 높아진 gel을 얻을 수 있었으며, 이 gel을 250°C에서 열처리하여 ZnWO<sub>4</sub> precursor를 제조하였다. 제조된 precursor를 300~600°C에서 각각 3시간 동안 하소하여 (Zn · W)-citrate precursor를 얻었다.

제조한 precursor의 결정화 과정을 분석하기 위해 시차 열분석 장치(TG-DTA, SETRAM, FRANCE)를 이용하여 750°C까지 precursor의 중량 변화 및 열분해 과정을 관찰하였다. 하소된 분말의 결정상을 확인하기 위하여 20-50°의 범위에서 XRD(Rigaku, 40 kV, 30 mA, 3°/min)분석을 행하였으며, 각 온도에서 FT-IR(Magna IR 550, Nicolet Company) 분석을 하여 precursor의 열분해 과정 및 원자간 결합의 변화 양상을 고찰하였다. 또한, Scherrer's equation<sup>13)</sup>을 통한 XRD line broadening method를 이용하여 평균 입자크기를 계산하고 주사전자현미경 (SEM, Sirion, PHILIPS) 및 투과전자현미경(TEM, JEM2010, JEOL)을 사용하여 하소온도에 따른 분말의 형상과 입자크기의 변화를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ZnWO<sub>4</sub> 결정상의 변화

(Zn · W)-citrate precursor를 300~600°C에서 3시간 동안 하소한 분말의 XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 300°C에서 하소한 분말의 경우에는 아무런 결정상이 관찰되지 않는데, 이것은 금속 이온들이 citric acid와 균일한 metal-chelating을 형성하고, 다시 H<sub>2</sub>O가 참여하는 균일한 고분자 수지상임을 나타내 준다. Fig. 3(b)-(d)에서 보는 바와 같이 400°C에서 ZnWO<sub>4</sub>의 특성 peak이 나타나기 시작해서 600°C에서는 ZnWO<sub>4</sub> 단일상만이 존재함을 확인할 수 있었다. 500°C 이하의 온도 범위에서 미반응된 WO<sub>3</sub>의 peak가 존재하였으나 600°C에서는 모두 소멸한 것을 확인하였다.

Fig. 4에 제조한 precursor의 TG-DTA 결과를 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 대략 100°C에서 중량 감소가 발생하기 시작하여 250°C부터 온도가 증가함에 따라 급격한 감소를 보이다가 600°C 이후에는 더 이상 중량감소가 일어나지 않는 것으로 볼 때 제조한 precursor에서 유기물의 연소는 600°C에서 거의 종료됨을 알 수 있었다. 250°C까지의 중량 변화는 유기물의 dehydration과 분해에 기인한 것으로 보이며, 250°C부터의 급격한 무게감량은 대부분의 중간생성물이 포함된 잔여 유기물의 분해 및 연소에 기인된 것으로 사료된다. Fig. 4(b)의 DTA 측정결과 320°C, 360°C, 550°C에서 3개의 발열 peak를 나타내고 있다. 320°C에서의 커다란 발열 peak는 TG에서 급격한 무게감량과 일치하는데, 이것은 고분자 precursor에 포함된 대부분의 유기물의 휘발 및 연소에 기인한 것으로 사료된다. 360°C에 존재하는 약한 발열 peak는 첫번째 발열에 의하여 분해되어진 생성물 안에 잔여 carbonate의 산화의 결과 ZnWO<sub>4</sub>의 결정핵(crystal nucleus)의 생성에 의한 것으로 보이며, 이것

은 Fig. 3의 XRD 그래프에서 보는 바와 같이 하소 온도가 300°C에서 400°C가 되었을 때 ZnWO<sub>4</sub> 결정상이 생성되기 시작하는 양상과 일치하는 결과이다. 세번째 발열 peak는 550°C 근방에서 비교적 broad하게 나타내고 있으며, 600°C 근방의 온도에서 발열 반응이 완결되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해 400°C에서 핵생성이 이루어진 후 600°C까지의 비교적 넓은 온도영역에서 연속적으로 결정이 생성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에는 각각의 온도에서 하소된 분말의 FT-IR 결과를 나타내었다. Fig. 5(a), precursor의 경우에 3400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 OH기에 의한 흡수 밴드와 2959 cm<sup>-1</sup> 부근에서는 C-H기에 의한 흡수 밴드, 1735, 1378 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 carboxyl stretching band, 1277 cm<sup>-1</sup>에서의 C=O stretching band, 1640 cm<sup>-1</sup>에서의 O-H stretching band, 877 cm<sup>-1</sup>에서의 약한 W-O-Zn stretching mode를 보여준다. 이러한 흡수 밴드들이 나타나는 결과를 통해 제조한 precursor가 (Zn · W)-citrate polymeric complex 형태로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 300°C에서 하소한 Fig. 5(b)의 경우

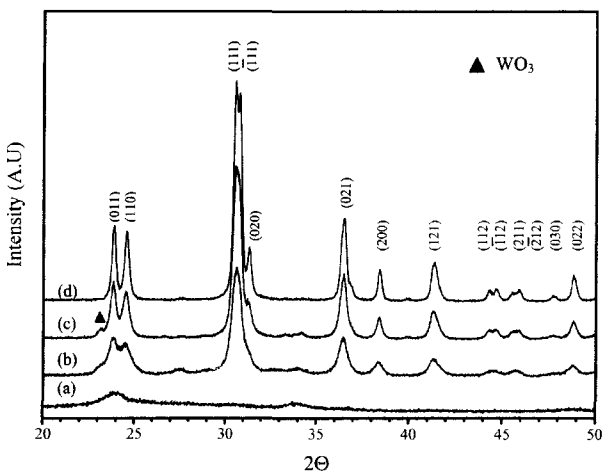


Fig. 3. XRD patterns of the powders heat-treated at (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C and (d) 600°C for 3 h.

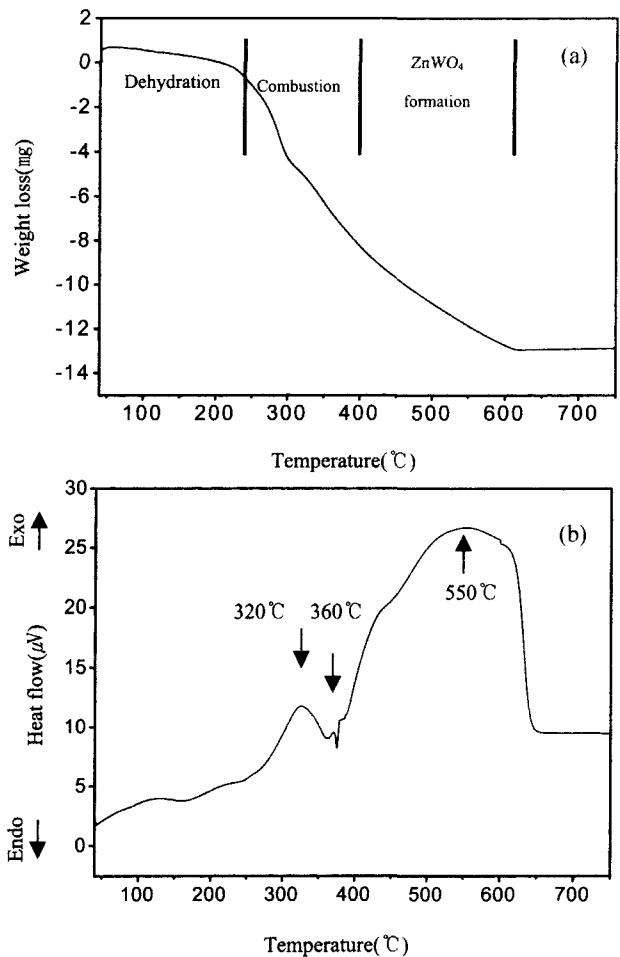
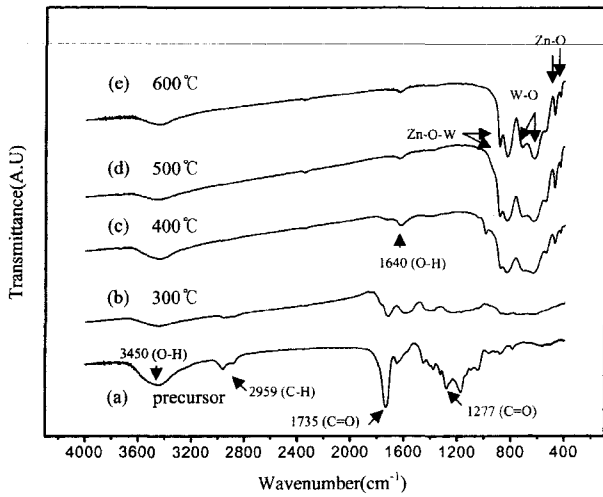


Fig. 4. (a) TGA curves and (b) DTA curves of the precursor in flowing air.



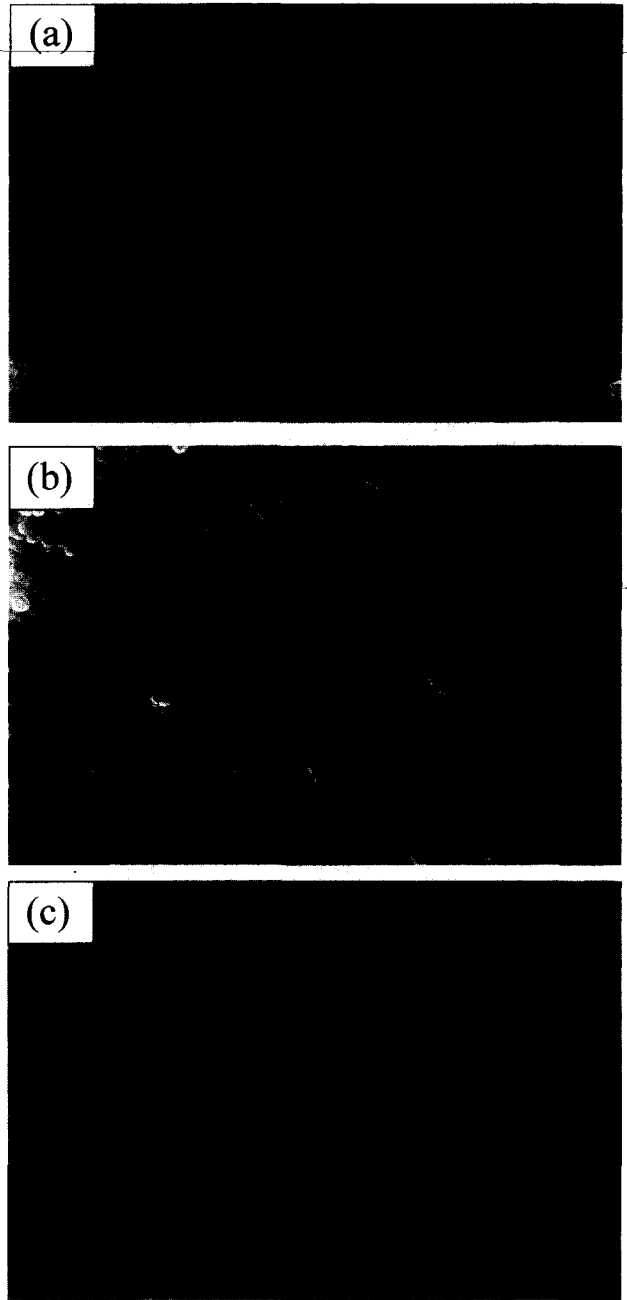
**Fig. 5.** FT-IR spectra of the (a) precursor and powders heat-treated at (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C and (e) 600°C for 3 h.

에  $1735\text{ cm}^{-1}$  근방의 흡수 밴드가 줄어들면서,  $1277$ ,  $2959\text{ cm}^{-1}$  밴드들은 소멸됨을 보여준다. Fig. 5(c)에서 하소 온도를  $400^\circ\text{C}$ 로 올렸을 경우에 급격한 흡수 밴드의 변화가 나타남을 알 수 있는데, 대부분의 유기물 흡수 밴드들이 사라지고,  $400\sim 900\text{ cm}^{-1}$  근방에서 새로운 흡수 밴드들이 나타남을 보여준다. 이 흡수 밴드들은 합성된  $\text{ZnWO}_4$  결정의  $\text{Zn-O}(473, 532\text{ cm}^{-1})$ ,  $\text{W-O}(633, 710\text{ cm}^{-1})$ ,  $\text{Zn-O-W}(834, 877\text{ cm}^{-1})$  결합<sup>11)</sup>에 의한 것으로 확인되었다. Fig. 5(d),(e)의 하소 온도가 더 높은 경우,  $\text{Zn-O}$ ,  $\text{W-O}$ ,  $\text{Zn-O-W}$ 의 흡수밴드의 강도가 현저히 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 FT-IR 관찰 결과  $400^\circ\text{C}$  근방에서  $\text{ZnWO}_4$  결정상이 생성되기 시작하고 온도가 증가하면서 그 결정성이 증가하는 것으로 사료된다. 이는 위에서 고찰한 XRD와 TG-DTA 결과와 일치한다.

따라서 XRD, TG-DTA, FT-IR 결과들을 종합해 볼 때, 착체중합법을 이용한  $\text{ZnWO}_4$ 의 합성은  $400^\circ\text{C}$  근방에서 결정상이 생성되고 이후 결정성이 증가되면서  $600^\circ\text{C}$ 에서 단입상이 생성된다고 사료된다.

**3.2.  $\text{ZnWO}_4$  입자 형상 및 입도 변화**

Fig. 6은  $400\sim 600^\circ\text{C}$ 에서 하소한 분말의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 6(a)의  $400^\circ\text{C}$ 에서 하소한 분말의 경우  $15\sim 25\text{ nm}$  정도의 입도를 가진 균일한 입자들이 응집된 형태로 나타낸다. 이는 착체중합법의 경우 고분자 내에서 metal-complex를 형성하는 단계에서 금속양이온이 산소사이에 가교 결합을 형성하기 때문에, 일반적인 액상법에서와 같이 핵을 생성한 후 입자가 성장하는 형태가 아니고, 거대한 고분자 내에 균일하게 분포하기 때문에 일반적인 분말 합성보다 입자사이의 간격이 좁기 때문에 하소단계에서 응집이 발생



**Fig. 6.** Scanning electron micrographs of  $\text{ZnWO}_4$  nanopowders calcined at (a)  $400^\circ\text{C}$ , (b)  $500^\circ\text{C}$  and (c)  $600^\circ\text{C}$  for 3 h.

한 것으로 보인다. Fig. 6(b), (c)의 온도를 높여서 하소한 분말의 경우에 입자크기가 증가하는 경향을 나타내고 있으나 Fig. 6(c)에서 보는 바와 같이  $600^\circ\text{C}$ 에서 3시간 하소한 경우에도 입자의 직경이  $< 30\text{ nm}$  정도의 미세한 분말로 이루어져 있음을 확인할 수 있었으며, 입자의 형상도  $400\sim 600^\circ\text{C}$ 의 하소 온도 영역에서 대체로 원형의 균질한 양상을 보여준다.

Fig. 7에는  $400\sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 하소한 분말의 투과전

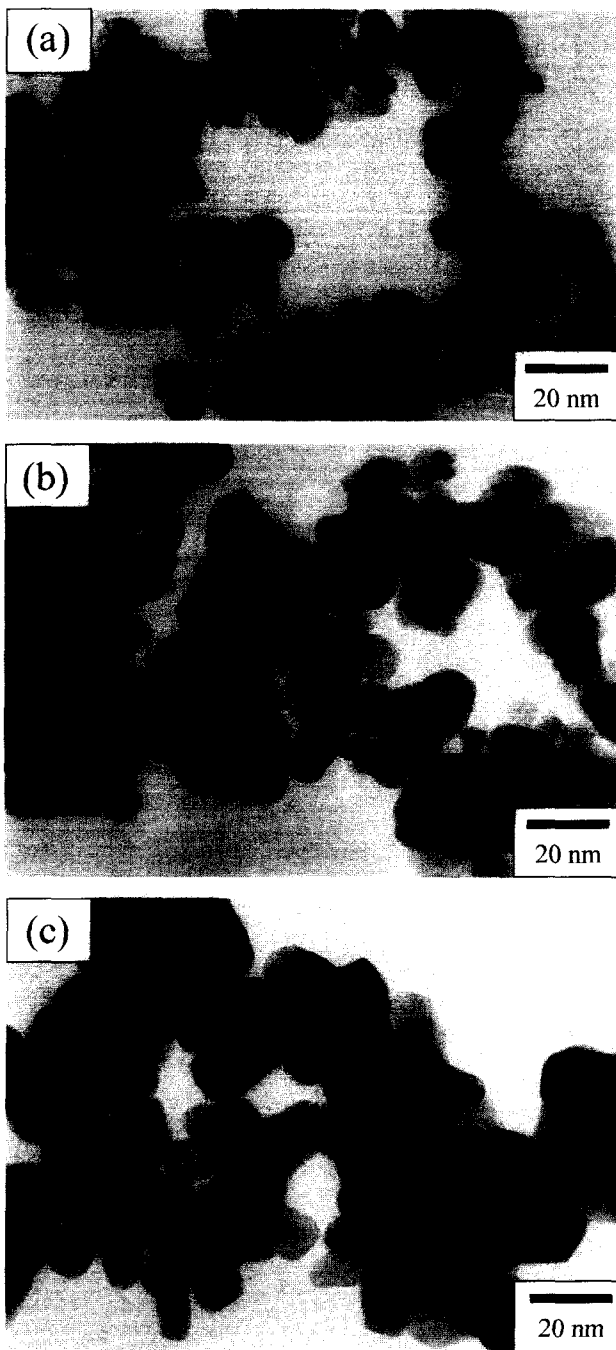


Fig. 7. Transmission electron micrographs of  $ZnWO_4$  nanocrystalline powders heat-treated at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C for 3 h.

자현미경 사진을 나타내었다. 합성된 분말은 Fig. 7(a), (b)의 400°C와 500°C에서 원형(spherical form)과 silk-worm 형태가 혼합된 양상을 나타내고 있으며 20 nm 내외의 미세한 입자들로 이루어져 있다. Fig. 7(c)의 600°C에서 하소된 분말의 경우에는 보다 균질한 형태의 입자형상을 보여주고 있다. 또한, 하소온도 증가에 따라 결정의 성장에 의해 결정립

Table 1. Average Crystallite Size of the  $ZnWO_4$  Powders as a Function of Heating Temperature

Temperature (°C)	Average crystallite size (nm)
400	19.9
500	22.4
600	24.2

의 크기가 증가됨을 확인할 수 있었다.

Table 1에는 Fig. 3의 XRD에 대해 Scherrer's equation<sup>13)</sup>을 적용하여 계산된  $ZnWO_4$  입자의 평균 입도의 변화를 나타낸다. 계산 결과 400°C에서 19.9 nm, 500°C에서 22.4 nm, 600°C에서 24.2 nm의 평균 입도를 나타내었는데, 이러한 입도의 크기와 증가 양상은 주사전자현미경 및 투과전자현미경 분석결과와 일치한다.

#### 4. 결 론

착체중합법을 사용하여 nano-size의  $ZnWO_4$  powder를 성공적으로 제조하였다. 금속이온 물질로서 zinc nitrate와 tungstic acid를 사용하였으며 용매는 ethylene glycol을 사용하였다. TG-DTA, XRD, FT-IR 분석을 통하여, 일반적인 고상합성 시에 필요한 온도보다 현저히 낮은 온도인 400°C에서  $ZnWO_4$  상이 생성되었으며, 600°C에서 완전한 결정상을 얻을 수 있었다. 합성된 분말은 400°C와 500°C에서 원형과 silk-worm 형태가 혼합된 양상을 나타내었고, 600°C에서는 보다 균질한 형태의 입자형상을 나타내었다. 또한 합성된 분말의 입자 크기는 400°C에서 600°C의 온도영역에서 19.9~24.2 nm 정도로 매우 미세하였으며, 하소 온도가 증가됨에 따라 분말의 결정상과 입도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. L. G. Van Uitert and S. Preziosi, "Zinc Tungstates for Microwaves Maser Applications," *J. Appl. Phys.*, **33** 2908-09 (1962).
2. I. Foeldvari, A. Peter, S. Keszthelyi-landori, R. Capelletti, I. Cravero and F. Schmidt, "Improvement of the Quality of  $ZnWO_4$  Single Crystals for Scintillation Applications," *J. Crystal Growth*, **79** 714-19 (1986).
3. P. F. Schofield, K. S. Knight and G. Cressey, "Neutron Powder Diffraction Study of the Scintillator Material  $ZnWO_4$ ," *J. Mat. Sci.*, **31** 2873-77 (1996).
4. A. Kuzmin and J. Purans, "Local Atomic and Electronic Structure of Tungsten Ions in  $AWO_4$  Crystals of Scheelite and Wolframite Types," *Radiation Measurements*, **33** 583-86 (2001).
5. A. R. Phani, M. Passacantando, L. Lozzi and S. Santucci, "Structural Characterization of Bulk  $ZnWO_4$  Prepared by Solid State Method," *J. Mat. Sci.*, **35** 4879-83 (2000).

6. A. Sen and P. Pramanik, "A Chemical Synthetic Route for the Preparation of Fine-grained Metal Tungstate Powders (M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 745-50 (2001).
7. M. P. Pechini, *U.S. Pat.*, No. 3330697, July 11, 1967.
8. M. Kakihana and M. Yasuoka, "Polymerized Complex Route of the Synthesis of Multi-component Oxides," *Sol-Gel Sci. & Tech.*, edited by E. J. A. Pope, S. Sakka and L. C. Klein, *Ceram. Trans.*, **55** 65-73 (1995).
9. S. R. Kim, Y. H. Kim, S. J. Jung and D. H. Riu, "Synthesis and Characterization of Silicon Substituted Hydroxyapatite." *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [12] 1132-36 (2001).
10. B. I. Lim, S. Y. Choi, H. J. Jung and Y. J. Oh, "Powder Synthesis and Sintering Behavior of Hydroxyapatite by Citrate method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [9] 1003-11 (2001).
11. S. J. Jun, S. Y. Kim and J. H. Han, "Synthesis of Stoichiometric Hydroxyapatite Powder by  $\text{CO}_3^{2-}$  Substitution During Precipitation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [3] 209-18 (1998).
12. P. A. Lessing, "Mixed-cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68** [5] 1002-09 (1989).
13. K-N. P. Kumar, K. Keizer and A. J. Burggraaf, "Textural Evolution and Phase Transformation in Titania Membranes: part I. Unsupported membranes," *J. Mat. Chem.*, **3** 1141-49 (1993).
14. M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. Fuglein and G. Muller, "Conversion of Colloidal  $\text{ZnO-WO}_3$  Hetroaggregates into Strongly Blue Luminescing  $\text{ZnWO}_4$  Xerogels and Films," *Chem. Mat.*, **10** 304-10 (1998).