

Morphology-controlled synthesis of BaWO₄ crystals using bidentate ligands

Eun-Kyoung Ryu and Young-Duk Huh[†]

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received May 22, 2007)

(Accepted July 6, 2007)

Abstract BaWO₄ crystals were synthesized using bidentate ligands. The reaction parameters such as the concentration of ligand and molar ratio of [WO₄²⁻]/[Ba²⁺] played important roles in the formation of BaWO₄ crystals with various morphologies. When TMEDA was used as a ligand, the microrods of BaWO₄ crystals with length of 15~20 μm were formed via the self assembly of cross-like plates of 250 nm in width and 2~3 μm in length.

Key words BaWO₄, Bidentate ligand, Morphology

2자리 리간드를 이용한 BaWO₄ 결정의 형태 조절 합성

유은경, 허영덕[†]

단국대학교 화학과, 서울, 140-714

(2007년 5월 22일 접수)

(2007년 7월 6일 심사완료)

요약 2자리 리간드를 사용하여 BaWO₄ 결정을 합성하였다. 리간드의 농도와 [WO₄²⁻]/[Ba²⁺] 비율과 같은 반응 변수는 다양한 형태의 BaWO₄ 결정을 형성하는데 매우 중요한 역할을 한다. TMEDA를 리간드로 사용했을 때는 250 nm의 폭과 2~3 μm의 길이를 가진 십자형의 단면들의 자기 조립에 의해서 15~20 μm 길이의 마이크로 막대형의 BaWO₄ 결정을 얻었다.

1. 서론

BaWO₄는 청색 발광을 하는 화합물이고, 자극된 라만 산란(stimulated Raman scattering, SRS) 현상 때문에 고체 레이저의 발광 소재로 널리 응용되고 있다[1-3]. 최근에는 주형법(template method), 계면 활성제 보조법(surfactant-assisted method), 수열법(hydrothermal method), 마이크로파 보조법(microwave-assisted method), 역 미셀법(reverse micelle method) 등과 같은 여러 합성법을 사용하여 BaWO₄를 합성하였다[4-11]. 이러한 방법으로 팔면체(octahedron), 나노 막대(nanorod), 깃털(penniform), 속빈 구형(hollow sphere) 등 다양한 모양의 BaWO₄가 합성되었다[5, 6, 11-18]. 그러나 이러한 방법들은 실험에 필요한 특별한 장비를 요구하거나, 실험 조건의 미세한 조건의 변화에 따라서 생성되는 BaWO₄의 입자의 형태

와 크기가 변한다. 간단한 방법으로 다양한 형태의 BaWO₄를 대량 생산 하기 위해서는 고전적으로 상온에서 반응물에 리간드(ligand)를 첨가시켜서 화학 반응 조건을 조절하는 방법이 가장 유리하다.

BaWO₄ 화합물은 Ba²⁺ 이온과 WO₄²⁻ 이온이 반응하여 얻어진다. 이때 반응 속도가 매우 빨라서 Ba²⁺ 이온 수용액에 WO₄²⁻ 이온 수용액을 혼합하자마자 BaWO₄ 화합물이 침전된다. 따라서 자기 조립(self-assembly)에 의한 다양한 모양의 BaWO₄ 화합물을 얻기 위해서는 반응 속도를 조절 해야만 한다. 반응 속도를 지연시키기 위해서는 Ba²⁺ 이온에 리간드를 배위 결합 시켜서 얻어지는 착이온(complex ion)을 먼저 만들어야 한다. 일반적으로 금속이온과 리간드의 결합에 의해서 생성되는 착이온의 안정성은 1자리 리간드(monodentate ligand)보다 2자리 리간드(bidentate ligand)가 더 안정하다. 따라서 본 연구에서는 2자리 리간드인 다이아민(diamine) 종류의 화합물들을 사용하여 BaWO₄ 화합물을 합성하였다. 또한 리간드의 종류와 농도 및 반응물의 농도에 따른 BaWO₄ 결정의 크기와 형태의 변화를 연구하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-709-2409

Fax: +82-2-792-9269

E-mail: ydhuh@dankook.ac.kr

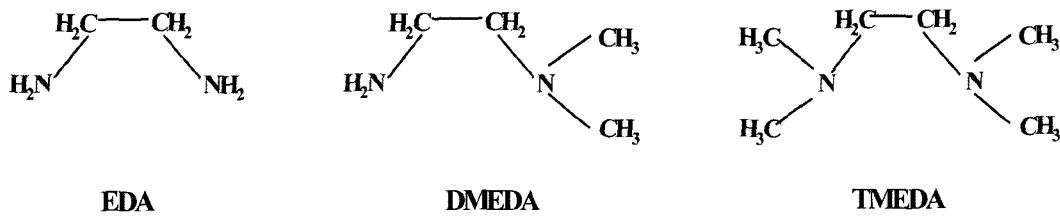


Fig. 1. Structures of bidentate ligands.

2. 실험 방법

합성에 사용된 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 각각 Junsei와 Aldrich 시약을 사용하였다. 배위화합물을 만들기 위해서 사용된 2자리 리간드인 ethylenediamine(EDA), N,N-dimethyl ethylenediamine(DMEDA)와 N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine(TMEDA)는 모두 Aldrich 시약을 사용하였다. 이들의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. BaWO_4 결정은 2자리 리간드를 혼합한 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 상온에서 1시간 동안 천천히 교반하여 얻었다. BaWO_4 결정은 증류수로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 60°C 의 오븐에서 건조시켰다. 사용된 시약의 농도에 따른 결정 모양을 확인하기 위해서 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도의 비율을 변화시키면서 합성을 하였다. 또한 BaWO_4 결정 모양에 미치는 리간드의 영향을 확인하기 위해서 동일한 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도에서 서로 다른 2자리 리간드

를 첨가하여 합성을 하였다. TMEDA를 리간드로 사용했을 때에는 동일한 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도에서 첨가하는 TMEDA의 양을 변화시키면서 합성을 하였다.

X-선 회절 분석은 SIMENS Diffractometer D5000을 이용하였다. 사용된 조사 광은 Cu K_α 이고, 측정 범위는 $2\theta = 5 \sim 80^\circ$ 로 하였다. 화합물의 표면 구조의 분석은 SEM (scanning electron microscope, Hitachi S-4300)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

BaWO_4 결정은 2자리 리간드인 다이아민을 첨가한 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 수용액과 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 반응시켜서 얻었다. 리간드의 종류에 따른 BaWO_4 의 결정 모양을 확인하기 위해서 3가지 종류의 리간드를 사용하였다. Fig.

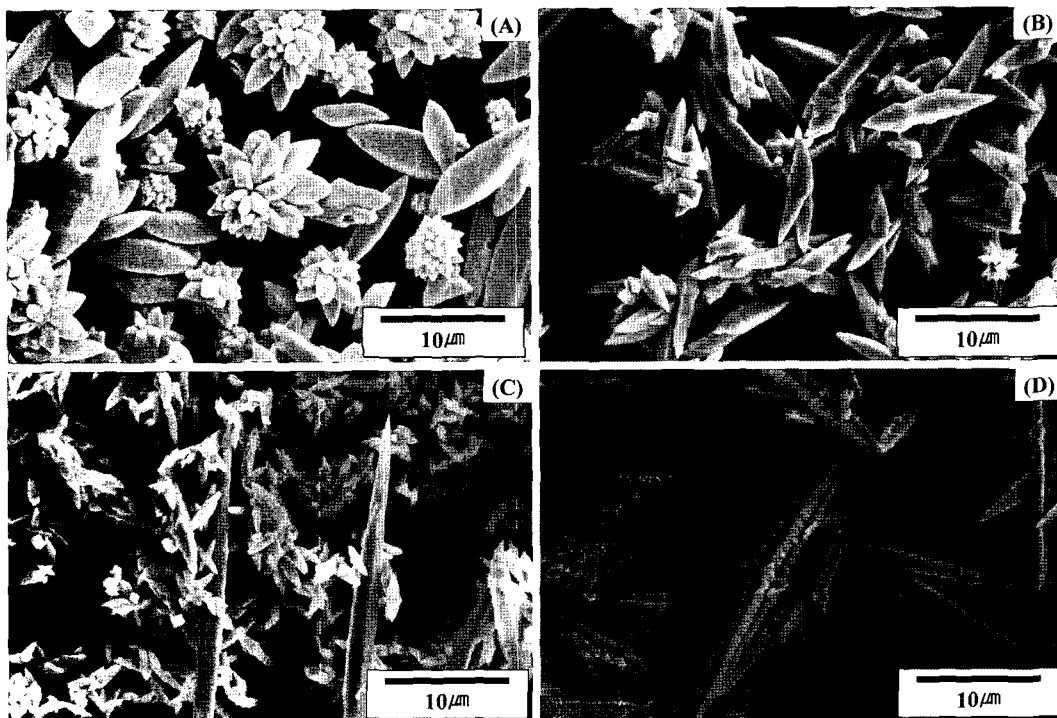


Fig. 2. SEM images of the as-synthesized BaWO_4 products obtained using different kinds of ligands : (A) no ligand, (B) EDA, (C) DMEDA, and (D) TMEDA.

2는 아민을 사용하지 않았을 경우와 EDA와 DMEDA 그리고 TMEDA를 각각 사용해서 합성한 BaWO₄의 SEM 사진들이다. 이때 Ba(NO₃)₂와 Na₂WO₄ · 2H₂O의 농도는 각각 5.0 mM과 2.5 mM로 고정하였다. 사용된 리간드의 농도는 80 mM이다. Fig. 2(A)에서 확인하듯이 리간드를 사용하지 않은 경우는 1~2 μm 크기의 작은 결정들이 응집되어서 꽃송이(flower-like cluster)처럼 생긴 것과 5~10 μm 크기의 길쭉한 팔면체 구조(elongated octahedron structure)의 결정이 일부 생성됨을 확인하였다. Fig. 2(B)와 2(C)처럼 리간드로 EDA와 DMEDA를 사용한 경우는 꽃송이 모양은 거의 없고 대부분 길쭉한 팔면체와 일부는 끝이 뾰족한 막대기 형태의 결정만 생성되었다. 반면에 리간드로 TMEDA를 사용한 경우는 Fig. 2(D)와 같이 15~20 μm 크기를 가진 특이한 모양의 BaWO₄ 결정을 얻었다. Fig. 2(B)와 2(C)의 깨끗한 표면을 가진 것과 달리 Fig. 2(D)의 결정은 적층되어 있는 모양을 가지므로 표면이 울퉁불퉁하다. 따라서 Fig. 2에서 확인 할 수 있듯이 리간드를 사용하면 작은 결정들이 응집되면서 생기는 꽃송이 형태가 없어짐과 동시에 길쭉한 팔면체 또는 막대기 구조가 생성됨을 확인하였다. 특히, TMEDA를 사용하면 자기 조립된 구조를 얻을 수 있었다. 따라서 리간드가 Ba²⁺ 이온과 반응하여 형성된 착이온이 BaWO₄의 결정 모양에 큰 영향을 미침을 확인하였다. 실험에서 사용된 리간드는 모두 2자리 리간드이므로 Ba²⁺ 이온은 3개의 2자리 리간드와 결합하여 6자

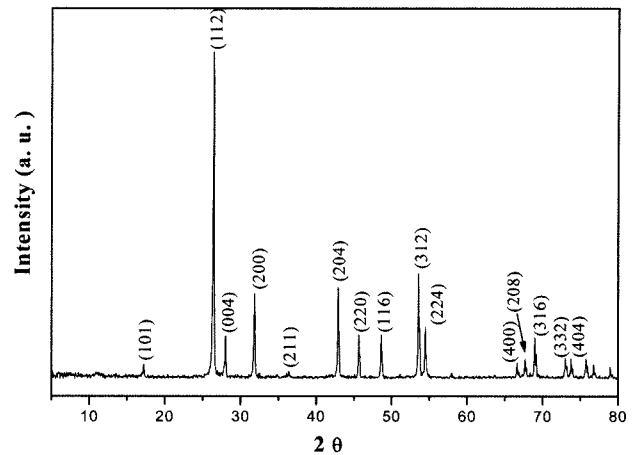


Fig. 3. XRD pattern and Miller indices of the as-synthesized BaWO₄ product.

리 배위가 된 후에 WO₄²⁻와 반응을 하여 BaWO₄가 형성되리라 판단된다. TMEDA를 리간드로 사용했을 때의 반응을 정리하면 아래와 같다.

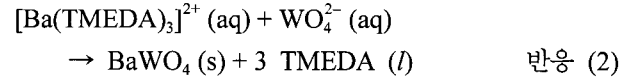
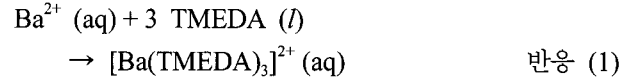


Fig. 3은 합성된 BaWO₄ 화합물의 분말 X-선 회절 스펙트럼과 밀러지수(Miller index)이다. BaWO₄는 정방 결

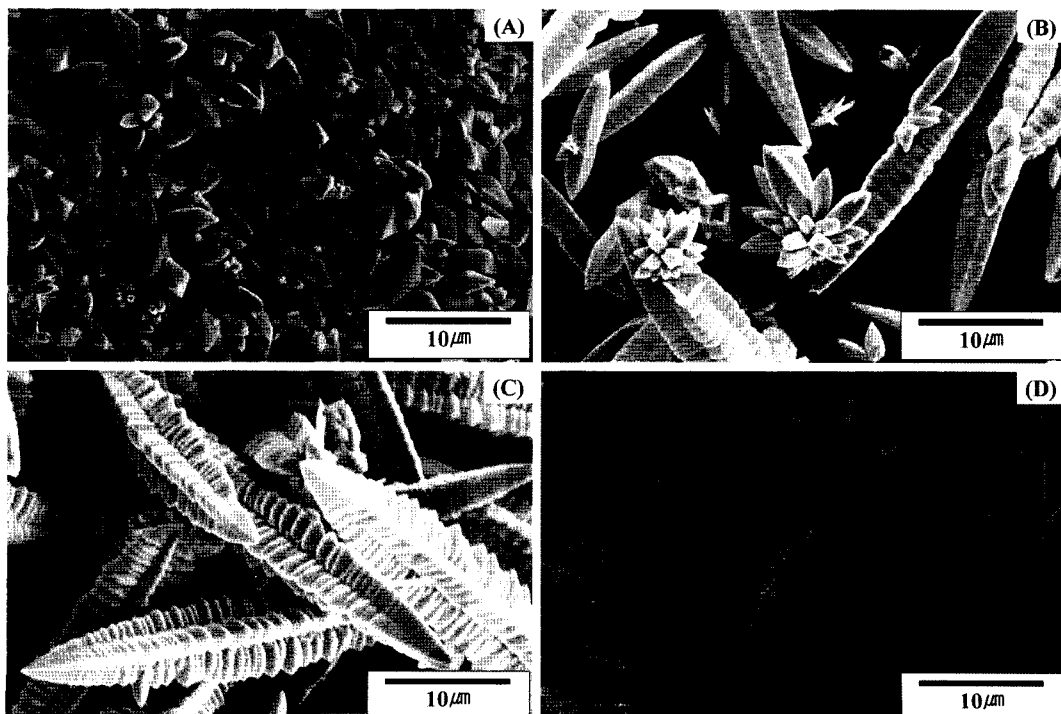


Fig. 4. SEM images of the as-synthesized BaWO₄ products obtained using different concentrations of TMEDA: (A) 5 mM, (B) 20 mM, (C) 40 mM, and (D) 80 mM.

정계(tetragonal system)이며, $a = 0.561 \text{ nm}$ 와 $c = 1.271 \text{ nm}$ 격자 상수를 가지고 있다(JCPDS 43-0646). X선 회절 패턴으로부터 순수한 BaWO_4 가 생성됨을 확인하였다.

Fig. 4는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 와 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 농도는 각각 5.0 mM 과 2.5 mM 로 고정시키고 TMEDA의 농도를 변화시키면서 합성한 BaWO_4 의 SEM 사진들이다. TMEDA 농도가 5 mM 인 경우는 BaWO_4 가 대부분 $5 \mu\text{m}$ 크기의 팔면체 형태로 구성되어 있고, 일부분은 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 크기의 작은 결정들이 응집되어서 만들어진 꽃송이 모양의 결정들이 남아있다. 이때의 작은 결정의 표면은 깨끗하다. TMEDA 농도가 20 mM 인 경우는 대부분 $10\sim 20 \mu\text{m}$ 크기의 끝이 뾰족한 긴 막대 모양이 생성되고, 일부분은 $2\sim 5 \mu\text{m}$ 크기의 작은 결정들이 응집되어서 만들어진 꽃송이 모양의 결정들이 일부 남아있다. 이 때 생성된 긴 막대형의 결정의 표면은 약간 울퉁불퉁하게 생겼다. TMEDA 농도가 40 mM 인 경우는 작은 결정들이 응집되어서 만들어진 꽃송이 모양의 결정들은 생성되지 않고 약 $20 \mu\text{m}$ 크기의 특이한 결정 모양의 BaWO_4 가 생성되었다. 이때 생성된 긴 막대 형태는 가운데 부분에서 끝 부분으로 갈수록 가늘어 짐을 확인하였다. 동시에 막대의 단면을 확인하면 4개의 팔을 가진 십자가형을 가짐을 확인할 수 있다. 이러한 십자형 모양의 단면들이 적층되어 있는 모양을 뚜렷하게 보여주고 있다. TMEDA 농도가 80 mM 인 경우는 TMEDA 농도가 40 mM 인 경우와 비슷한 형태의 BaWO_4 가 생성되었으나, 결정의 폭이

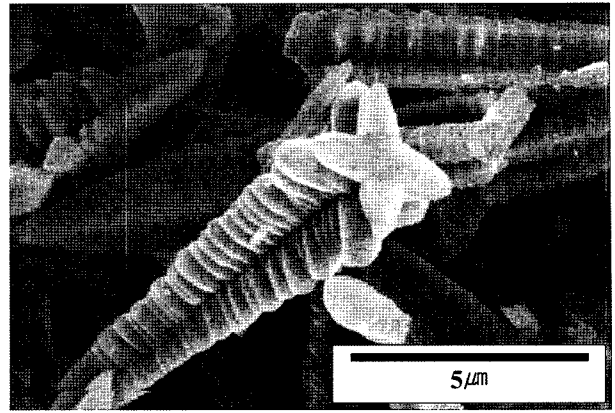


Fig. 5. SEM image of the as-synthesized BaWO_4 product obtained with 80 mM TMEDA.

작아짐을 확인하였다. 따라서 리간드로 사용된 TMEDA의 농도는 BaWO_4 결정의 모양과 크기에 큰 영향을 미침을 확인하였다. Fig. 5는 Fig. 4(D)와 같이 80 mM 의 TMEDA를 사용했을 때의 BaWO_4 결정의 단면 부분을 확대해서 본 SEM 사진이다. 단면은 끝 모서리가 가늘어진 십자가 모양을 확인할 수 있다. 단면에서의 십자형의 길이는 $2\sim 3 \mu\text{m}$ 이고 폭은 약 250 nm 이다. 긴 막대의 길이는 $15\sim 20 \mu\text{m}$ 이므로 BaWO_4 결정의 종횡비(aspect ratio)는 약 7이다. 그리고 수 십 개의 십자가형 단면들이 자기 조립되어서 긴 막대형을 이루고 있음을 알 수 있다.

Ba^{2+} 이온과 WO_4^{2-} 이온의 몰 비율을 변화시키면서

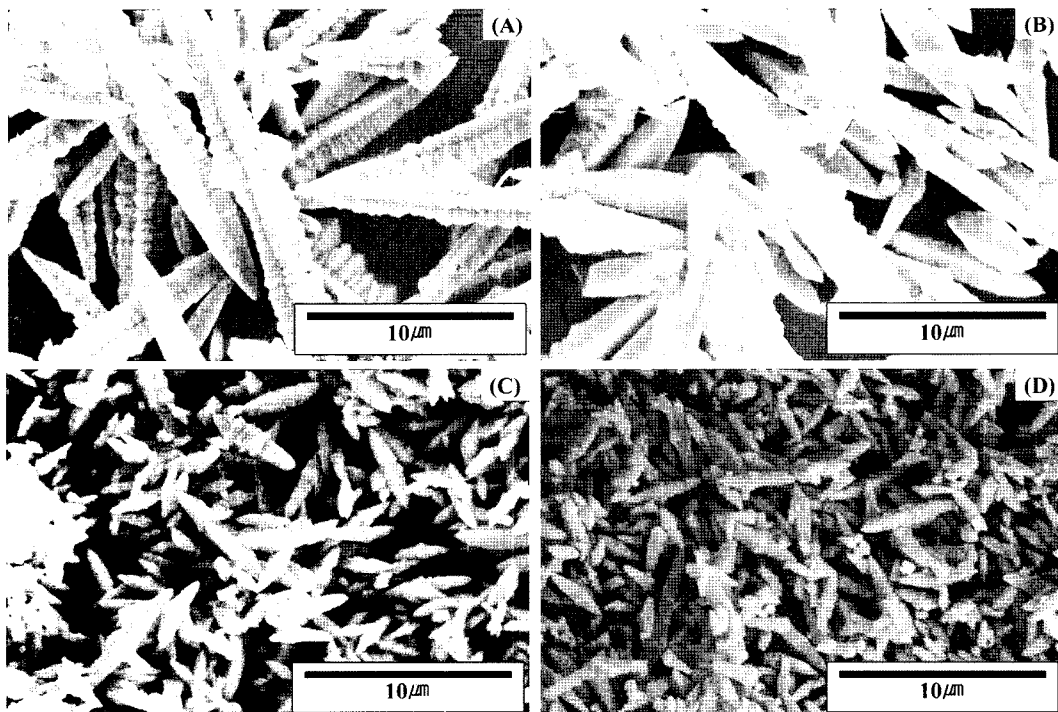


Fig. 6. SEM images of the as-synthesized BaWO_4 products obtained using different molar ratios of $[\text{WO}_4^{2-}]/[\text{Ba}^{2+}]$: (A) 0.5, (B) 1.0, (C) 2.0 and (D) 4.0.

BaWO₄를 합성하였다. 80 mM의 TMEDA가 혼합된 5.0 mM의 Ba(NO₃)₂ 수용액에 첨가되는 Na₂WO₄ · 2H₂O 수용액의 농도를 변화시키면서 Ba²⁺ 이온과 WO₄²⁻ 이온의 몰 비율을 조절하였다. Fig. 6은 Ba²⁺ 이온에 대한 WO₄²⁻ 이온의 몰 비율을 0.5, 1.0, 2.0, 그리고 4.0으로 고정시킨 후 반응하여 얻은 BaWO₄의 SEM 사진들이다. Ba²⁺ 이온에 대한 WO₄²⁻ 이온의 몰 비율이 증가 할수록 BaWO₄ 결정의 크기가 급격하게 작아짐과 동시에 십자형의 모양의 단면들이 층층이 적층되고 있는 형태가 사라짐을 확인하였다. 따라서 십자형의 모양의 단면이 자기 조립되면서 긴 막대의 모양을 얻기 위해서는 Ba²⁺ 이온에 대한 WO₄²⁻ 이온의 몰 비율이 낮을수록 유리함을 확인하였다. BaWO₄ 화합물에서 Ba²⁺ 이온과 WO₄²⁻ 이온의 조성비는 1:1 이므로 Ba²⁺ 이온에 대한 WO₄²⁻ 이온의 몰 비율이 낮아질수록 실질적으로 반응에 참여하는 Na₂WO₄ · 2H₂O 수용액의 농도가 낮아짐을 의미한다. 이것은 반응 속도에 영향을 미치게 될 것이다. 즉, 반응물의 농도가 낮을수록 반응속도는 느려진다. 따라서 BaWO₄ 화합물의 십자가형의 초기 결정이 생성된 후에 결정들 사이의 자기 조립이 되는데 필요한 시간을 충분히 가질 수 있게 된다. 그러나 반응속도가 빠르게 되면 초기 결정이 빨리 생성될 수는 있어도 결정들이 자기 조립할 수 없게 된다. 따라서 자기 조립이 되지 못하므로 최종 BaWO₄ 결정의 크기도 작아지게 된다. 동시에 자기 조립에 의한 결정 성장의 모양새가 없어지고 단순히 길쭉한 판면체 모양새만 가지게 된다.

BaWO₄ 결정의 모양이 반응물의 농도와 리간드의 종류에 따라서 다양하게 생기는 것은 BaWO₄ 화합물의 생성 과정의 반응 메커니즘으로 설명이 가능하다. 특히, 사용된 리간드 중에서 TMEDA를 사용했을 때에만 자기 조립된 BaWO₄ 결정이 뚜렷하게 생성되는 것도 BaWO₄ 화합물의 생성 과정의 반응 속도에 영향을 받음을 알 수 있다. BaWO₄ 화합물의 생성 과정은 반응 (1)과 반응 (2)을 거쳐서 일어난다. 만약 리간드를 사용하지 않으면 반응 (1) 과정이 없이 바로 Ba²⁺ 이온이 직접 WO₄²⁻ 이온과 반응하여 BaWO₄ 화합물이 생성되므로 반응속도는

매우 빠르게 된다. 반응 속도가 빠르므로 최종 결정의 크기는 상대적으로 작게 된다. 동시에 반응에 리간드가 참여하지 않으므로 자기 조립에 의한 결정 형태는 없고, Fig. 1(A)과 같이 단순히 작은 결정들이 응집되는 꽃송이 모양이 생성된다. 그러나 리간드를 사용하면 Ba²⁺ 이온은 리간드와 반응하여 반응 (1)과 같이 착이온을 형성하게 되므로 Ba²⁺ 이온이 직접 WO₄²⁻ 이온과 반응하는 것을 방해하게 된다. 따라서 BaWO₄ 화합물이 생성되는 전체적인 반응속도를 지연하게 될 것이다. 이렇게 반응속도가 지연되는 과정에서 초기에 생성된 결정들이 서로 조합되면서 결정의 크기가 증가하게 될 것이다. 이때 결정이 조합되는 방향은 결정의 c축에 해당된다. 즉, 결정이 조합되는 정도가 커질수록 c축 방향으로 결정이 더 자라게 되므로 최종적으로 생성된 모양새는 끝이 뾰족한 긴 막대기 모양이 될 것이다. 본 연구에서 사용된 리간드는 EDA, DMEDA 그리고 TMEDA이다. 메틸기는 전자 밀어주는(electron donating) 성질을 가지고 있으므로 아민에 있는 질소 원자의 전자 밀도를 높여준다. Fig. 1에서 확인 할 수 있듯이 EDA는 아민의 질소에 결합된 메틸기가 없고 DMEDA는 한쪽 아민의 질소에 2개의 메틸기가 결합되어 있다. 반면에 TMEDA는 양쪽 아민의 질소에 각각 2개의 메틸기가 결합되어 있다. 따라서 리간드의 세기는 TMEDA > DMEDA > EDA 순서로 될 것이다. TMEDA는 다른 리간드보다도 강한 리간드로 작용하게 되며 Ba²⁺ 이온과 강하게 결합하여 매우 안정한 [Ba(TMEDA)₃]²⁺ 착이온을 형성하게 된다. 따라서 [Ba(TMEDA)₃]²⁺ 착이온과 WO₄²⁻ 이온과 반응하는 반응 (2) 단계의 반응 속도가 느려지게 된다. 즉, BaWO₄ 결정이 생성되는 속도가 매우 느리므로 결정들 사이의 자기 조립이 가능한 충분한 시간을 확보하면서 천천히 c축 방향으로 결정이 성장하여 막대의 길이가 15~20 μm 인 BaWO₄ 결정이 생성된다. 동시에 c축에 수직된 평면에서의 결정의 모양이 뚜렷해지면서 십자형의 단면이 형성된다. 이러한 자기 조립에 따른 BaWO₄ 화합물의 결정 성장에 관한 개략적인 그림을 Fig. 7에 나타내었다.

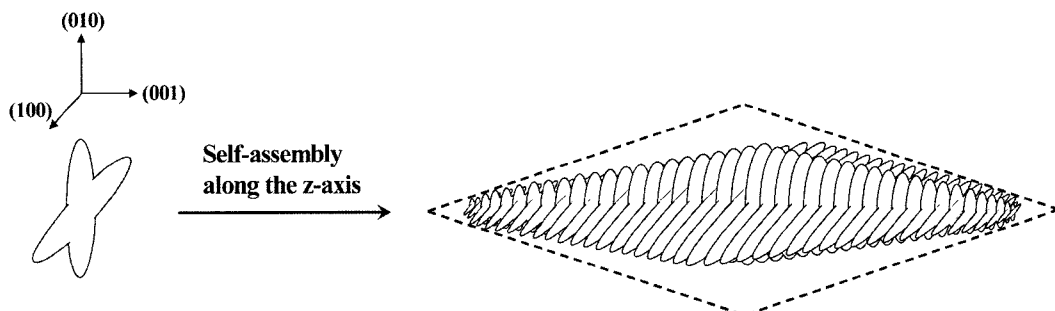


Fig. 7. Diagram for the growth of the self-assembled BaWO₄ product.

4. 결 론

여러 종류의 2자리 리간드를 각각 첨가한 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 반응시켜서 다양한 형태의 BaWO_4 의 결정을 얻었다. 리간드를 사용하지 않은 경우는 1~2 μm 크기의 작은 결정들이 응집되어서 생긴 꽃송이와 5~10 μm 크기의 길쭉한 팔면체 구조의 결정이 생성되었다. 2자리 리간드로 EDA와 DMEDA를 사용한 경우는 길쭉한 팔면체와 끝이 뾰족한 막대기 형태의 BaWO_4 의 결정이 생성되었다. 2자리 리간드로 TMEDA를 사용한 경우는 250 nm의 두께와 2~3 μm 길이의 십자형 단면이 자기 조립 되어서 만들어진 15~20 μm 크기의 긴 막대기가 생성되었다. 반응물에서 Ba^{2+} 이온에 대한 WO_4^{2-} 이온의 몰 비율이 감소할수록 BaWO_4 결정의 크기가 커짐과 동시에 십자형의 단면들이 층층이 적층되고 있는 모양이 확실해 짐을 확인하였다. Ba^{2+} 이온에 대한 리간드의 결합성이 증가 할수록 착이온이 안정하게 되고, 착이온과 WO_4^{2-} 이온과의 반응 속도를 지연시키게 되어 BaWO_4 생성의 전체 반응속도는 느리게 된다. 이러한 경우에는 십자형 단면이 자기 조립 되어서 만들어진 15~20 μm 크기의 긴 막대기가 생성되었다. 따라서 BaWO_4 결정의 모양과 크기는 착이온의 안정성과 착이온과 WO_4^{2-} 이온과의 반응 속도에 크게 영향을 받음을 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 2006학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] P. Černý, P.G. Zverev, H. Jelínková and T.T. Basiev, "Efficient Raman shifting of picosecond pulses using BaWO_4 crystal", *Opt. Commun.* 177 (2000) 397.
- [2] T.T. Basiev, A.A. Sobol, P.G. Zverev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko and R.C. Powell, "Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering", *Opt. Mater.* 11 (1999) 307.
- [3] T.T. Basiev, A.A. Sobol, Y.K. Voronko and P.G. Zverev, "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers", *Opt. Mater.* 15 (2000) 205.
- [4] Y. Mao and S.S. Wong, "General, room-temperature method for the synthesis of isolated as well as arrays of single-crystalline ABO_4 -type nanorods", *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15245.
- [5] Y. Liu and Y. Chu, "Surfactant-assisted synthesis of single crystal BaWO_4 octahedral microparticles", *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 59.
- [6] Z. Luo, H. Li, J. Xia, W. Zhu, J. Guo and B. Zhang, "Controlled synthesis of different morphologies of BaWO_4 crystals via a surfactant-assisted method", *J. Cryst. Growth* 300 (2007) 523.
- [7] B. Xie, Y. Wu, Y. Jiang, F. Li, J. Wu, S. Yuan, W. Yu and Y. Qian, "Shape-controlled synthesis of BaWO_4 crystals under different surfactants", *J. Cryst. Growth* 235 (2002) 283.
- [8] F. Zhang, S.P. Yang, H.M. Chen, Z.H. Wang and X.B. Yu, "The effect of an anionic starburst dendrimer on the crystallization of BaWO_4 under hydrothermal reaction conditions", *J. Cryst. Growth* 267 (2004) 569.
- [9] Z. Luo, H. Li, J. Xia, W. Zhu, J. Guo and B. Zhang, "Microwave-assisted synthesis of barium tungstate nanosheets and nanobelts by using polymer PVP micelle as templates", *Mater. Lett.* 61 (2007) 1845.
- [10] H. Shi, L. Qi, J. Ma and H. Cheng, "Synthesis of single crystal BaWO_4 nanowires in cationic reverse micelles", *Chem. Commun.* (2002) 1704.
- [11] H. Shi, L. Qi, J. Ma and H. Cheng, "Polymer-directed synthesis of penniform BaWO_4 nanostructures in reverse micelles", *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3450.
- [12] S. Kwan, F. Kim, J. Akana and P. Yang, "Synthesis and assembly of BaWO_4 nanorods", *Chem. Commun.* (2001) 447.
- [13] H. Shi, X. Wang, N. Zhao, L. Qi and J. Ma, "Growth mechanism of penniform BaWO_4 nanostructures in cationic reverse micelles involving polymers", *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 748.
- [14] C. Zhang, E. Shen, E. Wang, Z. Kang, L. Gao, C. Hu and L. Xu, "One-step solvothermal synthesis of highly ordered BaWO_4 and BaMoO_4 nanostructures", *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 240.
- [15] X. Zhao, T.K. Li, Y.Y. Xi, D.H.L. Ng and J. Yu, "Synthesis of BaWO_4 hollow structures", *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 2210.
- [16] J. Liu, Q. Wu and Y. Ding, "Controlled synthesis of different morphologies of BaWO_4 crystals through biomembrane organic-addition supramolecule templates", *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 445.
- [17] X. Zhang, Y. Xie, F. Xu and X. Tian, "Growth of BaWO_4 fishbone-like nanostructures in w/o microemulsion", *J. Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 118.
- [18] X. Wang, H. Xu, H. Wang and H. Yan, "Morphology-controlled BaWO_4 powders via a template-free precipitation technique", *J. Cryst. Growth* 284 (2005) 254.