

마이크로 에멀전 방법을 이용한 CaWO_4 의 합성

유은경 · 허영덕*
단국대학교 화학과
(2008. 1. 11 접수)

Synthesis of CaWO_4 by a Microemulsion Method

Eun-Kyoung Ryu and Young-Duk Huh*

Department of Chemistry, Dankook University, Gyeonggi-Do 448-701, Korea
(Received January 11, 2008)

요 약. 마이크로 에멀전 방법으로 CaWO_4 결정을 합성하였다. CTAB에 대한 H_2O 의 몰랄 농도비(w)를 변화시켜서 다양한 크기와 형태의 CaWO_4 를 얻었다. $w=5$ 와 $w=10$ 일 때 각각 100 nm와 500 nm 길이의 타원형 CaWO_4 결정을 얻었다. $w=20$ 일 때는 1 μm 의 막대형 CaWO_4 결정을 얻었다. $w=30$ 에서는 길이가 약 2~3 μm 인 구형의 CaWO_4 결정을 얻었다. CTAB에 대한 H_2O 의 몰랄 농도비가 증가 할수록 응집에 의해서 CaWO_4 결정의 모양은 타원형에서 막대형태를 거쳐서 구형으로 변했다.

주제어: CaWO_4 , 마이크로 에멀전

ABSTRACT. CaWO_4 crystals were synthesized by a microemulsion method. Various sizes and shapes of CaWO_4 were obtained by changing the molar ratio (w) of H_2O to CTAB. At $w=5$ and 10, oval CaWO_4 crystals with length of 100 nm and 500 nm were obtained, respectively. At $w=20$, rod-like CaWO_4 crystal with length of 1 μm was obtained. The sphere CaWO_4 crystal with length of about 2~3 μm was obtained at $w=30$. The CaWO_4 crystal morphology changes from oval to sphere via a rod by aggregation with increasing the molar ratio of H_2O to CTAB.

Keywords: CaWO_4 , Microemulsion

서 론

Scheelite 구조를 갖는 CaWO_4 는 유도라만산란(stimulated Raman scattering, SRS) 현상이 잘 일어나므로 라만 이동용 결정(Raman shifter crystal)으로 많이 사용되고 의학 X-ray 검사용 섬광체(scintillator)로도 널리 사용되고 있다.^{1,2} 보고에 의하면 주로 용매 열법(solvothermal method), 용융염법(molten salt method) 등으로 구형(sphere), 정팔면체(cubic), 나노 막대(nanorod)와 같은 다양한 모양의 CaWO_4 가 합성되었다.³⁻¹¹ 나노미터 크기의 CaWO_4 결정에서는 결정의 크기에 따라서 발광(photoluminescence) 세기가 크게 영향을 받는다.¹⁰ 따라서 CaWO_4 결정 크기 및

형태를 적절하게 조절하는 합성방법을 개발하는 것은 중요한 과제이다. 용액에 존재하는 Ca^{2+} 이온은 WO_4^{2-} 이온과 빠르게 반응하여 CaWO_4 를 형성한다. 즉, 수용액에서 단순 침전반응을 시켜도 반응 속도가 매우 빠르고 결정이 쉽게 성장되므로 마이크로미터 크기의 CaWO_4 결정이 생성된다. CaWO_4 결정의 크기를 조절함과 결정 성장 과정을 확인하기 위해서는 적절히 반응의 진행 정도를 제한시켜야 한다. 결정의 크기를 조절하는 방법으로는 수용액을 기름 속에 가두는 W/O(water in oil) 마이크로 에멀전 방법이 널리 사용되고 있다. Sun 등은 고압증기멸균기(autoclave)를 사용하여 140 $^\circ\text{C}$ 에서 마이크로 에멀전을 반응시켜서 주로 수십 나노미터의 CaWO_4 결정

을 얻었다. 이때 얻은 결정의 대부분은 나노 입자이고 일부분의 나노 막대가 형성되었다.¹⁶ 따라서 CaWO₄ 결정의 성장 과정을 정확히 확인할 수가 없었다. 본 연구에서는 마이크로 에멀전을 상온에서 반응을 시켜서 100nm부터 2~3 μm까지의 다양한 크기의 CaWO₄ 결정을 얻었다. 또한, 계면 활성제(surfactant)에 대한 물의 몰랄 농도비인 *w* 값에 따른 CaWO₄ 결정의 크기 변화를 연구하였고, 결정의 응집 과정을 통해서 CaWO₄ 결정이 어떤 형태로 전개되는지를 관찰하였다.

실 험

합성에 사용된 Ca(NO₃)₂와 Na₂WO₄·2H₂O는 모두 Aldrich 시약을 사용하였고, cetyltrimethylammonium bromide(CTAB)는 TCI 시약을 사용하였다. *w*=[H₂O]/[CTAB]=5 조건에서의 CaWO₄ 합성을 하기 위해서 먼저 2mL의 0.1M Ca(NO₃)₂ 수용액을 40 mL cyclohexane, 8 mL n-butanol, 8.0 g CTAB와 혼합하여 투명한 마이크로 에멀전을 얻었다. 마찬가지로 2 mL의 0.1 M Na₂WO₄·2H₂O 수용액을 동일한 cyclohexane/n-butanol/CTAB 시스템 조건으로 혼합하여 투명한 마이크로 에멀전을 얻었다. 두 용액을 각각 10분간 교반시켜 준 후 혼합하여 상온에서 24시간동안 방치시켜서 CaWO₄를 얻었다. 합성된 결정은 증류수로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 60 °C의 오븐에서 건조시켰다. *w*=(*w*=[H₂O]/[CTAB]) 값에 대한 효과를 관찰하기 위해서는 다른 조건은 고정시키고 CTAB의 양을 변화시켜 합성하였다. 단순한 침전법에 의한 CaWO₄의 합성은 0.1 M Ca(NO₃)₂ 수용액 10 mL를 0.1 M Na₂WO₄·2H₂O 수용액 10 mL에 첨가하여 10분간 교반시킨 후 50분간 상온에서 방치하여 합성하였다. 합성된 결정은 증류수와 에탄올로 씻어 주면서 여과기로 거른 후 상온에서 24시간 건조시켰다.

X-선 회절 분석은 Rigaku DMAX-III A를 이용하였다. 사용된 조사 광은 Cu Kα(λ=1.54Å)이고 측정 범위는 2θ를 5~80°로 하였다. 생성물의 표면 및 입자의 크기와 결정 패턴을 측정하기 위해서 SEM(Scanning Electron Microscope, S-4300 HITACHI)과 TEM (Transmission Electron Microscope, JEOL JEM-3010)을 이용하였다. 라만 스펙트럼은 Raman spectrometer (Bruker FRA 106/S)를 사용하여 얻었다. EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)가 장착된 SEM(Scanning

Electron Microscope, S-4200 HITACHI)을 사용하여 합성한 CaWO₄ 결정의 정량분석을 하였다.

결과 및 고찰

합성 조건 *w* 값에 따른 CaWO₄ 결정의 X-선 회절 스펙트럼의 패턴은 거의 차이가 없다. 따라서 대표적으로 Fig. 1에서는 *w*=[H₂O]/[CTAB]=10 조건에서 마이크로 에멀전 방법을 이용하여 합성한 CaWO₄ 결정의 분말 X-선 회절 스펙트럼을 수록하였다. 합성된 CaWO₄는 정방 결정계 (tetragonal system)이며, a=0.5238 nm와 c=1.1360 nm 격자 상수를 가지고 있으므로, a=0.5243 nm와 c=1.1373 nm 격자 상수를 가지는 문헌 자료와 거의 일치한다(JCPDS 41-1431).

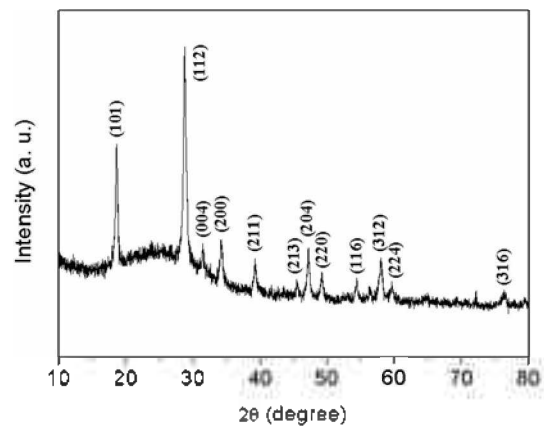


Fig. 1. XRD patterns of CaWO₄ crystal synthesized using a microemulsion method at *w* = 10.

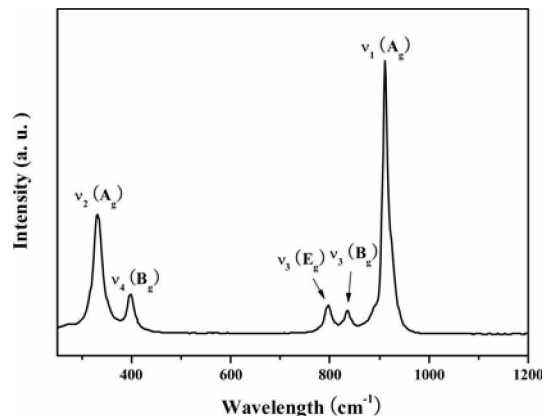


Fig. 2. Raman spectrum of CaWO₄ crystal synthesized using a microemulsion method at *w* = 10.

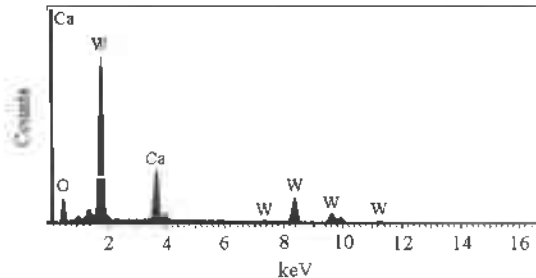


Fig. 3. EDS characterization of CaWO_4 crystal synthesized using a microemulsion method at $w = 10$.

그러나 2 θ 범위가 15~35°의 넓은 영역에서 나오는 약한 세기의 비결정성 봉우리가 생기는 이유는 아직 정확히 알 수가 없었다. Fig. 2는 $w=10$ 조건에서 마이크로 에멀전 방법을 이용하여 합성한 CaWO_4 결정의 라만 스펙트럼이다. 910.6 cm^{-1} 은 CaWO_4 격자 안에서 WO_4^{2-} 그룹의 대칭 신축운동인 $\nu_1(A_g)$ 진동 모드에 의한 봉우리이다. 835.4 cm^{-1} 과 796.8 cm^{-1} 의 봉우리는 각각 WO_4^{2-} 그룹의 비대칭 신축운동인 $\nu_3(B_g)$ 와 $\nu_3(E_g)$ 진동 모드에 해당된다. 또한 397.6 cm^{-1} 과 332.0 cm^{-1} 의 봉우리는 각각 WO_4^{2-} 그룹의 비대칭 굽힘과 대칭 굽힘 운동인 $\nu_4(B_g)$ 와 $\nu_5(A_g)$ 진동 모드에 해당된다.¹² Fig. 3은 $w=10$ 조건에서 마이크로 에멀전 방법을 이용하여 합성한 CaWO_4 결정의 EDS 데이터이다. EDS 분석결과 Ca, W, O 원소비는 각각 15.15 %, 15.50 %, 69.36% 이다. 산소의 원소비는 실험 오차에 의해서 예측 값에 비해서 약간 벗어나지만 Ca와 W 원소의 상대비가 거의 1이므로 합성된 화합물은 CaWO_4 이다. 따라서 X-선 회절 패턴과 라만 스펙트럼 그리고 EDS 결과로부터 CaWO_4 가 합성됨을 확인하였다.

Fig. 4는 w 값 변화의 따른 CaWO_4 결정의 SEM 사진이다. Fig. 4(A)와 같이 $w=5$ 일 때는 약 100 nm 크기의 결정들이 합성되었다. Fig. 4(B)와 같이 $w=10$ 일 때는 약 500 nm 크기의 타원형 모양의 CaWO_4 결정이 균일하게 만들어졌다. w 값이 15로 증가하면 결정의 크기는 $w=10$ 일 때보다 더 커져서 약 1 μm 크기의 CaWO_4 결정이 생성된다. 이 때 결정의 형태는 작은 결정들이 서로 응집되면서 만들어진 것으로 보여진다. w 값이 20으로 더 증가하면 결정의 크기는 크게 증가하지 않았지만 결정의 응집이 더 진행되면서 막대 모양으로 바뀌었다. Fig. 4(E)와 Fig. 4(F)

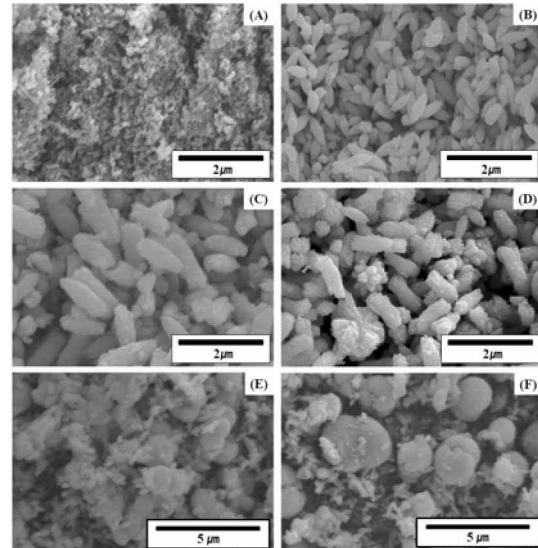


Fig. 4. SEM images of the CaWO_4 crystals synthesized with variable molar ratio of water to CTAB: (A) $w = 5$, (B) $w = 10$, (C) $w = 15$, (D) $w = 20$, (E) $w = 25$, and (F) $w = 30$.

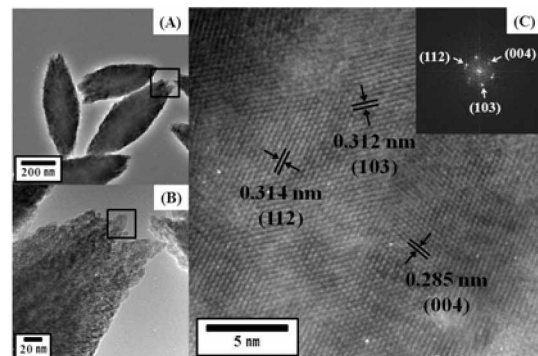


Fig. 5. (A) Low and (B) high magnification TEM images of the CaWO_4 nanocrystals, and (C) HRTEM image of an individual CaWO_4 nanocrystal. The inset in (C) shows the corresponding FFT pattern.

에서 볼 수 있듯이 w 값이 25와 30 일 때는 마이크로 에멀전이 빠른 시간 안에 풀리게 되면서 약 2~3 μm 크기의 구형의 형태로 결정 성장됨을 확인하였다.

Fig. 5는 $w=10$ 일 때의 CaWO_4 결정의 TEM 사진이다. Fig. 5(A)의 사각형 부분을 확대시킨 사진이 Fig. 5(B)이고, Fig. 5(B)에서 사각형 부분을 다시 확대시킨 사진이 Fig. 5(C)이다. Fig. 5(A)에서 결정의 크기가 약 500 nm 임을 알 수 있다. Fig. 5(C)는 결정의 HRTEM (high-resolution TEM)으로 사진을 보

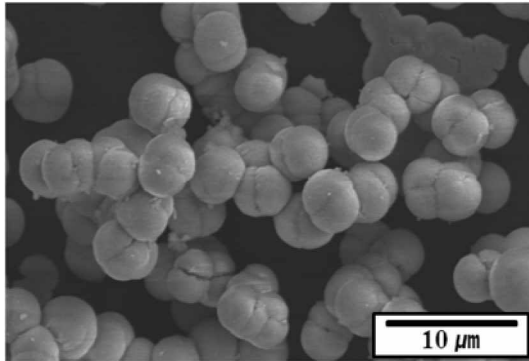


Fig. 6. SEM image of the CaWO₄ crystal obtained by a simple precipitation method.

면 결정의 프린지 패턴(fringe pattern)이 나타나고 있고, 거리 간격은 각각 0.314 nm, 0.312 nm, 0.285 nm이다. 이는 각각 CaWO₄ 결정의 (112), (103), (004)면의 거리 간격과 일치 한다. 이것은 Fig. 5(C)에 삽입된 그림인 CaWO₄ 결정의 Fast Fourier Transform (FFT) 패턴으로도 확인할 수 있다.

마이크로 에멀전 방법에서 사용하였던 Ca²⁺ 이온과 WO₄²⁻ 이온의 농도와 같은 농도를 사용하여 침전법으로 합성한 CaWO₄ 결정의 형태를 Fig. 6에서 보여주고 있다. 결정의 형태는 가운데 경계가 있는 구형의 형태로 전체적으로 균일한 결정을 얻었고, 마이크로 에멀전 방법을 사용하여 생성된 결정의 형태와는 전혀 다른 형태의 결정이다. 결정의 크기는 약 4-5 μm 정도로 Fig. 4의 SEM 사진과 비교해 보았을 때 마이크로 에멀전 방법으로 w=10에서 합성한 결정보다 약 10배 정도 크다. 따라서 마이크로 에멀전 방법을 사용하면 침전법으로 확인할 수 없었던 작은 크기의 결정이 나타나게 됨을 확인하였다.

W/O 마이크로 에멀전 방법을 사용하면 반응에 참여하는 수용액의 공간이 외부의 계면활성제로 둘러싸여져 있게 된다. 따라서 계면 활성제로 둘러싸여 있는 수용액들이 서로 만나면서 반응이 일어나기가 어려워진다. 따라서 Ca²⁺ 이온과 WO₄²⁻ 이온이 만나서 일어나는 반응이 늦어지면서 수십 나노미터 크기의 작은 결정이 형성된다. 계면 활성제에 대한 몰의 몰랄 농도비인 w 값이 증가하면 수용액의 공간이 증가하면서 생성물인 CaWO₄의 작은 결정이 응집되어 상대적으로 큰 결정이 만들어진다. 또한 타원형의 작

은 입자들이 계속적으로 응집이 될 때 막대 모양을 거쳐서 구형으로 결정이 성장된다. 마이크로 에멀전 방법으로 얻은 최종적인 모양인 구형은 단순한 침전법으로 얻은 구형과 비슷한 형태가 된다. 침전법으로 결정을 합성하면 Ca²⁺ 이온과 WO₄²⁻ 이온이 매우 빠른 속도로 반응이 진행이 되어서 결정 성장의 중간과정이 없이 바로 최종 단계인 구형이 생성된다. 이것은 일반적으로 잘 알려진 자기 조립에 의한 안정한 형태인 구형의 결정이 성장되는 것과 일치한다. 즉, 마이크로 에멀전 방법으로 만들어진 작은 결정들이 자기 조립에 의해 응집되면서 침전법에서 나타난 결정 모양으로 성장하는 것으로 해석할 수 있다.

결 론

마이크로 에멀전 방법을 사용하여 100 nm 크기의 타원형 모양을 갖는 CaWO₄ 결정을 합성하였다. 계면 활성제에 대한 몰의 몰랄 농도비인 w 값이 증가할수록 CaWO₄ 결정의 크기가 증가함과 동시에 응집 현상에 의한 결정 모양이 막대형을 거쳐서 구형으로 결정이 성장됨을 확인하였다. 단순 침전법으로 합성하면 약 4-5 μm 크기의 구형 CaWO₄이 얻어짐을 확인하였다.

인 용 문 헌

1. Basiev, T. T.; Sobol, A. A.; Zverev, P. G.; Ivleva, L. I.; Osiko, V. V.; Powell, R. C. *Opt. Mater.* **1999**, *11*, 307.
2. Kaminskii, A. A.; Eichler, H. J.; Ueda, K. I.; Klassen, N. V.; Redkin, B. S.; Li, L. E.; Findeisen, J.; Jaque, D.; Garca-Sole, J.; Fernandez, J.; Balda, R. *Appl. Opt.* **1999**, *38*, 4533.
3. Nagirnyi, V.; Feldbach, E.; Jansson, L.; Kirm, M.; Lushchik, A.; Lushchik, Ch.; Nagomaya, L. L.; Ryzhikov, V. D.; Savikhin, F.; Svensson, G.; Tupitsina, I. A. *Radiat. Meas.* **1998**, *29*, 247.
4. Chen, S. J.; Li, J.; Chen, X. T.; Hong, J. M.; Xue, Z.; You, X. Z. *J. Cryst. Growth* **2003**, *253*, 361.
5. Chen, D.; Shen, G.; Tang, K.; Zheng, H.; Qian, Y. *Mater. Res. Bull.* **2003**, *38*, 1783.
6. Wang, Y.; Ma, J.; Tao, J.; Zhu, X.; Zhou, J.; Zhao, Z.; Xie, L.; Tian, H. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 291.
7. Ryu, J. H.; Bang, S. Y.; Yoon, J. W.; Lim, C. S.; Shim, K. B. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 8408.

8. Zhang, G.; Jia, R.; Wu, Q. *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *128*, 254.
 9. Liu, J.; Wu, Q.; Ding, Y. *J. Cryst. Growth* **2005**, *279*, 410.
 10. Sun, L.; Cao, M.; Wang, Y.; Sun, G.; Hu, C. *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 231.
 11. Zhai, R.; Wang, H.; Yan, H.; Yoshimura, M. *J. Cryst. Growth* **2006**, *289*, 647.
 12. Porto, S. P. S.; Scott, J. F. *Phy. Rev.* **1967**, *157*, 716.
-