

PVA 폴리머를 이용한 니켈 알루미늄에이트 분말의 합성 및 특성연구

이상진[†] · 김주원

국립목포대학교 신소재공학전공
(2003년 5월 29일 접수; 2003년 5월 31일 승인)

Characteristics of Nickel Aluminate Ceramics Synthesized by Organic(PVA)-Inorganic Solution Technique

Sang-Jin Lee[†] and Joo-Won Kim

Major of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea
(Received May 29, 2003; Accepted May 31, 2003)

초 록

고순도의 세라믹분말을 합성할 수 있는 용액 화학적 합성방법의 하나로서, 폴리머를 이용한 분말합성방법이 개발되었다. 본 연구에서는 PVA (Polyvinyl Alcohol)을 이용하여 니켈 알루미늄에이트(NiAl_2O_4) 분말을 합성하였다. PVA 첨가에 의하여 용액내의 금속 양이온들의 분산을 극대화하며, 순수한 니켈 알루미늄에이트를 얻기 위한 결정화 온도를 낮출 수 있었다. PVA 폴리머를 이용함으로써 분쇄가 용이한 부드러운 팽창성 분말을 얻을 수 있었으며, 볼 밀링에 의하여 약 300 nm의 크기를 보이는 좁은 입도의 미세한 분말이 얻어졌다. 1600°C, 1시간 소결에 의하여 4.35 g/cm³의 밀도를 보이는 치밀한 니켈 알루미늄에이트를 얻을 수 있었으며, 측정된 경도, 곡강도, 파괴인성 및 열팽창계수 값은 각각 14.2 GPa, 304 MPa, 4.8 MPa·m^{1/2}과 9.8×10⁻⁶/°C를 보였다.

ABSTRACT

Soft-solution route employing PVA(Polyvinyl Alcohol) as a polymeric carrier in a mixed metal cation solution was used for synthesis of single-phase nickel aluminate (NiAl_2O_4) powders. The PVA ensured the homogeneous distribution of metal ions in the solution and it resulted in the decrease of crystallization temperature. The synthesized powders prepared by PVA addition were soft and ball-milled easily. The ball-milled powders of about 300 nm in size were fully densified to density of 4.35 g/cm³ at 1600°C for 1 h. The Vickers hardness, flexural strength, fracture toughness and thermal expansion coefficient of the sintered nickel aluminate were 14.2 GPa, 304 MPa, 4.8 MPa·m^{1/2} and 9.8×10⁻⁶/°C, respectively.

Key words : Nickel aluminate, Polyvinyl alcohol, Crystallization, Densification

1. 서 론

Al_2O_3 와 NiO의 1:1 몰 비에서 얻어지는 NiAl_2O_4 는 Al이 팔면체 자리에 Ni가 사면체 자리에 위치하는 일반적인 스피넬 구조를 보이는 세라믹 재료이다.¹⁾ 상평형도에서 보듯이 녹는점이 Al_2O_3 와 비슷한 약 2100°C이며 화학양론 조성에서 약간만 벗어나도 니켈 스피넬 상을 띄게 된다.²⁾ 높은 화학적 불활성을 유지하는 NiAl_2O_4 는 촉매 담체로 작용될 수 있으며, 스피넬 고유의 성질을 이용한 자성재료, 안료 그리고 내화재료로 사용이 가능하다.³⁾ 특히 고온에서의 강도와 금속과의 젖음성이 뛰어난 것으로 알려져 있어서 그 활용범위가 넓다고 보겠다. 그러나 이

재료에 있어서 합성방법과 소결성 등에 대한 연구는 거의 행하여지지 않고 있으며, 단지 줄-겔 방법에 의한 몇 가지 분말합성 연구가 선행된 것이 전부라 볼 수 있다.³⁻⁵⁾ 이 같은 연구는 촉매담체로 사용하기 위한 높은 비표면적을 갖춘 NiAl_2O_4 를 얻기 위하여 실행되어 졌으며, 나노크기에 가까운 결과를 얻어냈으나, 그 공정이 복잡하고 대량 생산에 문제점이 있다고 보겠다.

불순물을 포함하지 않으며, 입자 크기가 균일한 세라믹 분말 합성방법의 하나로서 폴리머를 이용한 분말합성 방법이 개발되었다.⁶⁻¹¹⁾ 이것은 종래에 사용되어 오던 용액 분말합성법인 pechini resin을 이용한 용액-중합법¹²⁻¹⁴⁾을 응용한 것으로서, 새로운 폴리머를 이용한 분말합성 방법이다. Pechini 방법은 폴리머 수지에 포함된 산과 용매에 녹아 있는 양이온간의 chelation 작용과 metal-chelate 복합체와 polyhydroxyl alcohol간의 중합에 의한 작용이 양이온의 분산을 일으켜 화학적으로 균질하고 안정한 전구체를

[†]Corresponding author : Sang-Jin Lee
E-mail : lee@mokpo.ac.kr
Tel : +82-61-450-2493 Fax : +82-61-450-2490

얻을 수 있는 분말 합성법이다. 이에 비하여 새로운 폴리머를 이용한 분말합성방법은 물에 쉽게 용해되는 폴리머인 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 이용하여 용액내의 금속 양이온들의 분산을 극대화하며, 하소온도를 낮출 수 있는 장점이 있다. PVA 폴리머를 이용함으로써 pechini resin 방법과는 달리 chelation 공정이 생략되고, 단지 PVA의 긴 폴리머 체인에 의한 양이온 고착 공정만이 양이온의 분산에 이용되어 진다.^{7,9-10)} 이것은 물에 용해된 PVA의 hydroxyl group ($-(OH)$)이 금속 양이온을 강하게 고착시켜 줌으로서 균일한 분산을 가능하게 하여 매우 안정된 전구체를 제조할 수 있는 장점이 있다. 또 다른 특징은 전구체 제조를 위한 고온 건조 과정에서 PVA 폴리머와 nitrate 형태의 금속 양이온에서 발생하는 CO, CO₂ 및 NO_x 가스의 상호 작용이 높은 점도의 액상 전구체에 많은 미세 공간을 유발시켜서 다공성의 부드러운 전구체를 제조할 수 있고, 하소 과정 시 PVA의 뛰어난 열분해 성질에 의하여 낮은 온도에서 폴리머의 탈지가 가능함으로 하소 후 저 비중의 분말을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 이 경우 적절한 밀링과정을 거쳐 매우 미세한 분말을 얻을 수 있다.^{6,11,15)}

본 연구에서는 PVA를 이용한 분말합성 방법에 의하여 고순도의 NiAl₂O₄를 합성하고 소결을 통하여 치밀화 된 NiAl₂O₄의 여러 물리적 성질을 고찰하였다. 특히 PVA의 혼합량에 따른 합성분말의 결정화 거동과 입자의 형태 변화 및 불 밀링 효과를 고찰하였으며, 아직까지 그 데이터가 보고되지 않은 순수한 니켈 알루미늄에이트 소결체의 기계적 물성과 열적성질을 고찰하였다.

2. 실험방법

출발원료는 물에 용해성이 있는 양이온 재료로서 질산염 상태인 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Reagent Grade, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)와 Al(NO₃)₃ · 9H₂O (Reagent Grade, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)를 사용하였다. 2가지의 출발원료를 NiAl₂O₄의 화학양론 조성에 따라 각각 증류수에 용해 시킨 후 5 wt%의 PVA (Airvol Series; Airvol 205S, 428 monomers/polymer, molecular weight=40,000, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA) 용액을 함께 혼합하였다. 5 wt%의 PVA 용액은 증류수 95 cc당 5 g의 PVA 분말을 용해시켜 제조하였다. 폴리머의 긴 사슬은 용액에서 hydroxyl group을 가진다. 한 개의 (OH) 작용기를 갖는 한 개의 PVA 단분자는 용액속에 존재하는 금속 양이온에 대한 상대적인 비로써 계산이 가능하다. 본 실험에서는 PVA를 금속 양이온들의 총 원자가 비에 대해 12:1과 4:1의 비율로 혼합하였다. 즉 금속 양이온들의 총 원자가에 따른 1개의 (OH) 작용기를 갖는 PVA 단분자에 대한 비로써 혼합 비율을 정하였다.⁶⁻⁸⁾

완전히 혼합된 투명한 졸 상태의 용액은 연속적으로 교

반 시키면서 120°C에서 건조하였다. 건조 후 얻어진 겔 형태의 전구체를 150°C, 24시간 동안 완전건조 시킨 후, 공기분위기에서 5°C/min의 속도로 열처리하며 온도변화에 따른 하소와 결정화 정도를 알아보았다. 800°C에서 1시간 동안 열처리 한 분말은 12시간 동안 불 밀링 공정을 행하였다. 테프론 용기에 직경이 5 mm인 ZrO₂ 볼과 용매로 이소프로필 알콜을 사용하여 습식 밀링하였다. 밀링 후 건조된 분말은 응집을 없애기 위하여 230 메쉬 체를 통과시켰다. 밀링 공정을 거친 분말을 10 MPa의 압력으로 일축가압 성형한 후 공기분위기에서 1600°C, 1시간 동안 소결하였다.

유기물이 함유된 전구체의 열분석에 의한 중량감소를 알아보기 위하여 열중량 분석기 (TG, Model STA 409, Netzsch GmbH, Selb, Germany)를 이용하여 1000°C까지 10°C/min의 승온속도로 실험하였다. 열처리에 따른 상변화 거동 관찰을 위하여 X-선 회절기(Rigaku, DMAX 2200, Tokyo, Japan)를 이용하여 Cu-K α , 40 kV, 30 mA의 조건으로 측정하였다. 밀링 후 분말의 비 표면적은 nitrogen gas adsorption(Model ASAP 2400, Micromeritics, Norcross, GA, USA)을 이용하여 BET 분석법에 의하여 측정하였다. 밀링된 분말의 입도분포와 평균입경은 electrophoretic light scattering spectrophotometer(ESL-8000, Photal, Tokyo, Japan)을 사용하였으며, 초음파 진동을 이용하여 분산된 슬립을 측정에 사용하였다. 소결체의 밀도와 기공률을 측정은 지름이 약 15 cm인 디스크 타입의 소결체를 이용하여 아르키메데스 방법에 의해 측정하였다. 결정화 된 분말과 표면이 연마된 소결된 NiAl₂O₄의 미세구조를 관찰하기 위하여 Au-Pd로 코팅하여 주사전자현미경(SEM, Model S3500, Hitachi, Tokyo, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 곡강도와 탄성율은 만능시험기(model 4204, Instron Corp., Canton, MA, USA)를 이용하여 측정하였고, 경도와 파괴인성은 Vickers indenter(model DV 6205, Buehler, USA)를 이용하여 KS L 1603-2001, 1600-2000 방법에 의하여 측정하였다. 열팽창계수는 recording dilatometer (Netzsch Dilatometer, 402E, Germany)를 사용하여 측정하였다. 곡강도 테스트의 경우, 표면이 연마된 사각시편 형태의 시편을 20 mm span 길이와 0.05 mm/min의 crosshead speed 하에서 3점 꺾임강도 측정법에 의하여 실시하였으며, 경도와 파괴인성도 같은 시편을 이용하여 측정하였다. 열팽창 거동은 1200°C까지 승온 시키며 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

PVA 폴리머를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우, 완전건조 된 전구체의 형태는 큰 차이를 보였다. PVA를 첨가하지 않은 경우는 교반 과정에서 물의 증발에 의한 용액의 점도증가 외에는 별다른 변화가 일어나지 않았으며,

완전건조된 전구체는 별다른 부피변화를 초래하지 않고 매우 딱딱한 형상을 보였다. 이에 반하여 PVA가 첨가된 전구체는 그 부피가 매우 팽창된 상태에서 건조 후 매우 부드러운 분말형상을 보였으며, 가볍게 만지는 정도로도 쉽게 부서지는 현상을 보였다. 이것은 금속염에서 발생하는 NO_x 가스가 폴리머의 첨가에 의하여 높은 점도를 갖는 혼합용액 내에서 완전하게 건조되어 고체화되기 전까지 계속 발생하여, 많은 거품을 내면서 팽창된 모양의 겔이 얻어지기 때문이었다. 건조가 진행될수록 용액의 점도는 점점 증가하면서 가스의 발생에 의한 부풀림 현상이 발생되고, 완전 건조 후에는 매우 가벼운 다공성의 겔 상태의 전구체가 얻어졌다. PVA가 포함된 이 같은 다공성의 전구체 겔은 완전히 분해되지 못한 NO_x 형태의 물질과 PVA 폴리머 그리고 분산된 금속 양이온으로 이루어져 있으며, 이 같은 전구체의 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 잔유 NO_x 가스와 PVA의 분해에 의하여 무게감소가 관찰되고 있으며, 약 350°C에 이르러 거의 모든

폴리머가 분해되고, 이후 잔유 탄소의 산화에 의하여 소량의 무게감소가 계속됨을 알 수 있다.^{16,17)} 약 500°C에 이르러 완전한 폴리머의 탈지가 이루어져서 더 이상의 무게감소는 나타나지 않았다. 결정화가 이루어지는 온도인 약 700~800°C 이전에 완전 탈지가 일어남으로 결정화 거동에 별다른 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. PVA 첨가량에 따른 각 온도에서 1시간 열처리 한 전구체의 결정화거동 결과를 Fig. 2에 나타내었다. PVA가 첨가되지 않은 전구체의 경우(Fig. 2(a))는 PVA가 첨가된 경우에 비하여 800°C에서 NiAl₂O₄ 피크의 크기가 상대적으로 크게 나타났으나, 1000°C 이후부터는 오히려 상대적으로 작아지는 경향을 보였으며 1100°C까지 NiO 상이 존재하였다. 반면에 PVA를 첨가한 경우(Fig. 2(b), (c))는 1100°C에서 NiAl₂O₄ 상만이 관찰되었으며, 1000°C에서는 미량의 NiO가 관찰되었다. 이같은 결과에서 알 수 있는 것은 PVA의 첨가에 의하여 결정화 거동이 크게 영향을 받으며, 특히 용액내의 PVA는 전구체 내의 금속 양이온들의 균질한 분산을 유도하여 잔류 NiO가 존재하지 않는 순수한 NiAl₂O₄의 합성에 크게 기여함을 알 수 있다. 선행된 연구인 졸-겔 법에 의한 합성에서도 소량의 NiO와 NiAl₂O₄이 1100°C까지 공존하여 이 온도에서 오랜 시간동안 열처리함으로써 순수한 NiAl₂O₄를 얻을 수 있었다.³⁾ 이에 비하여 PVA를 첨가한 본 실험에서는 단지 1시간 유지에 의하여 1100°C에서 XRD 상에서 NiO가 검출되지 않는 NiAl₂O₄를 얻을 수 있었다.

Figs. 3과 4에는 800°C에서 열처리한 NiAl₂O₄ 분말의 미세조직을 보여주고 있다. PVA를 첨가하지 않은 경우(Fig. 3)는 작은 입자들이 응집을 이루며 뭉쳐 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 PVA 첨가 시(4 : 1의 첨가비)에는 매우 큰 입자크기를 보이고 있으며, 전구체 제조 시 발현된 부

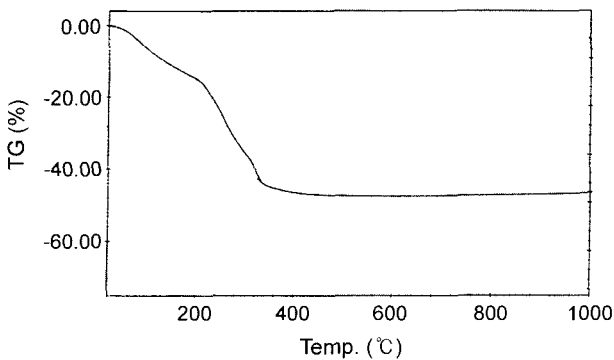


Fig. 1. TG curve of NiAl₂O₄ precursor prepared by PVA addition.

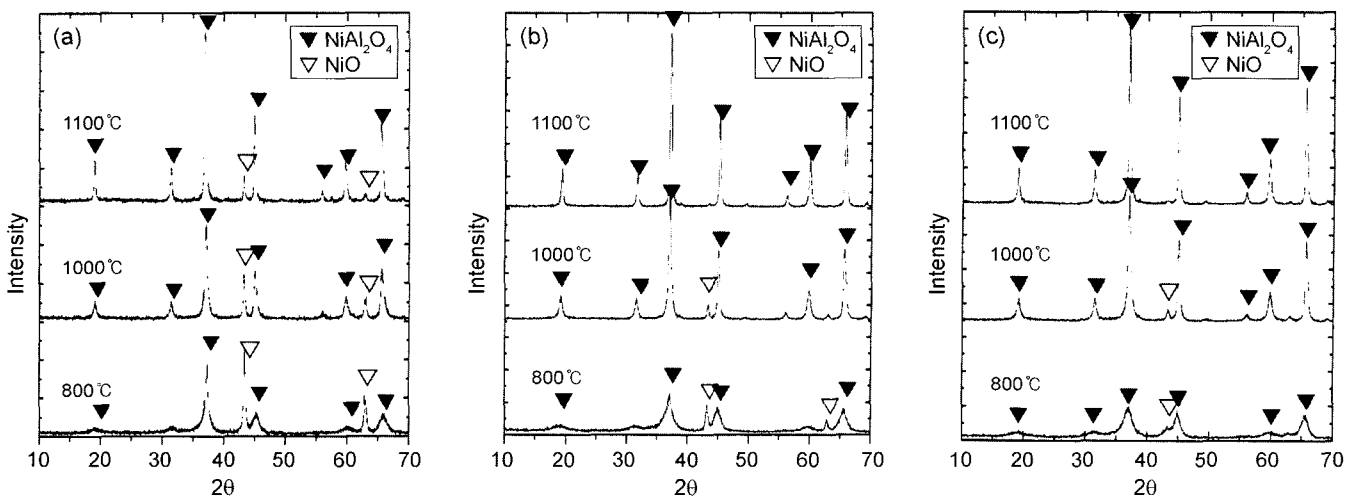


Fig. 2. XRD patterns of fired NiAl₂O₄ powders prepared (a) without PVA, (b) with 12 : 1 PVA content ratio, and (c) with 4 : 1 PVA content ratio.

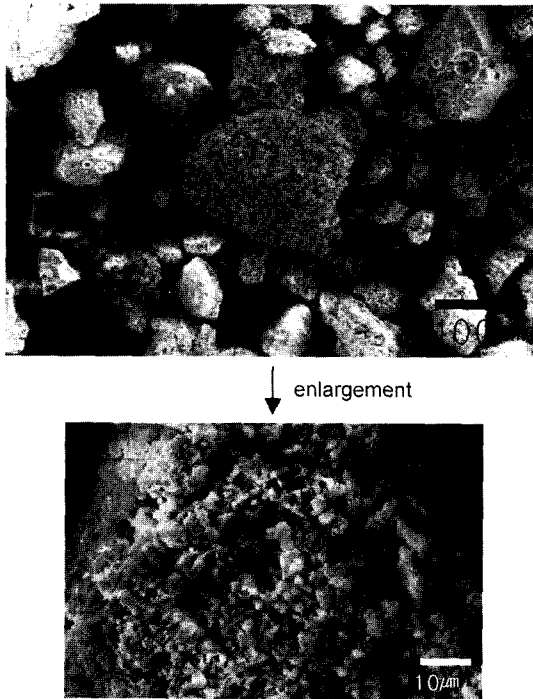


Fig. 3. SEM micrographs of $NiAl_2O_4$ powder, prepared without PVA, fired at $800^\circ C$ for 1 h.

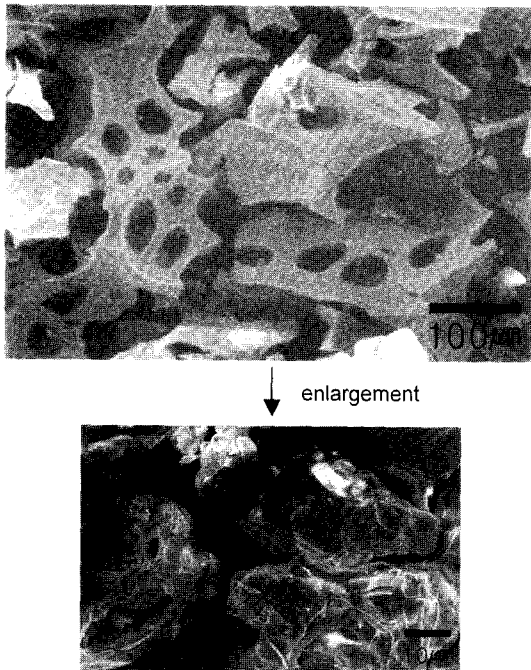


Fig. 4. SEM micrographs of $NiAl_2O_4$ powder, prepared with 4 : 1 PVA content ratio, fired at $800^\circ C$ for 1 h.

폴립 현상에 의하여, 열처리 후에도 팽창된 입자형상을 보이고 있다. 또한 폴리머의 탈지 현상에 의한 가스 발생에 의하여 둥근 모양의 거대 기공들이 존재하고 있음을 볼 수 있다. 분말의 상태도 전구체 일 때와 비슷한 경향

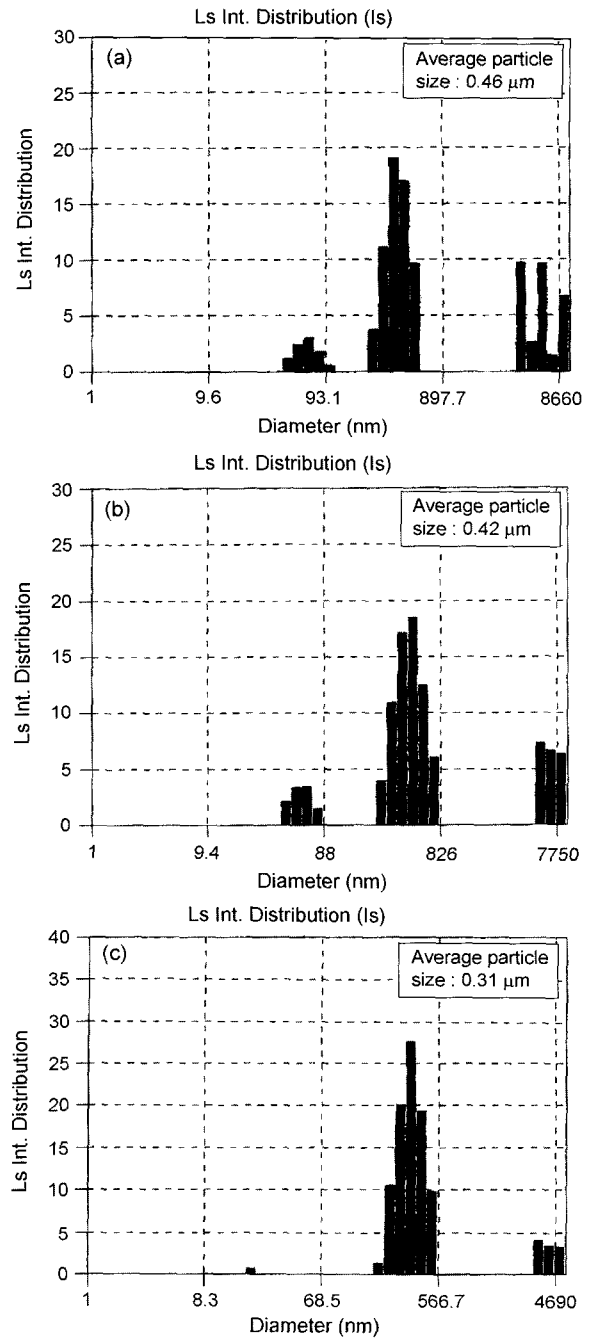


Fig. 5. Particle size distributions and average particle sizes of ball milled $NiAl_2O_4$ powders prepared (a) without PVA, (b) with 12 : 1 PVA content ratio, and (c) with 4 : 1 PVA content ratio.

을 보여 PVA를 첨가하지 않은 분말의 경우는 입자는 작으나 매우 단단하고 강하게 응집되어 있었으며, PVA를 첨가 한 경우는 입자는 크지만 팽창되어 있는 상태이어서 매우 부드러우며 쉽게 부서지는 경향을 보였다.

밀링 된 분말의 입도분포와 평균 입자크기를 Fig. 5에 나타내었다. PVA의 첨가량이 증가할수록 쉽게 분쇄되는

Table 1. BET Specific Surface Areas of Ball-milled NiAl₂O₄ Powders

PVA content ratio	No PVA	12 : 1	4 : 1
BET specific surface area (m ² /g)	26	34	55

**Fig. 6.** SEM micrograph of NiAl₂O₄ sintered at 1600°C for 1 h.**Table 2.** Bulk Density and Porosity of Sintered NiAl₂O₄

Bulk density (g/cm ³)	Porosity (%)
4.35	1.01

경향을 보였으며, 입도분포도 좁고 평균입자 크기도 작게 관찰되었다. PVA 첨가에 의해 팽창된 형상을 보인 분말의 경우는 비록 그 입자의 크기는 컸지만 PVA를 첨가하지 않고 제조된 분말에 비하여 분쇄효율이 월등히 뛰어났음을 알 수 있다. 특히 입자크기가 작음에도 불구하고 넓은 입도분포를 보인 PVA를 첨가하지 않고 제조된 분말의 경우는 그 입자가 단단하고 강한 응집에 의하여 나타난 결과라고 생각된다. Table 1에는 분쇄된 각각의 분말들의 비표면적 값을 나타내었다. 예상대로 평균입자 크기가 작을수록 더 높은 비 표면적 값을 나타내었다.

Fig. 6에는 가장 작은 평균입자 크기를 보인 PVA 4 : 1 첨가비의 분말을 이용하여 1600°C에서 1시간동안 소결된 NiAl₂O₄의 미세조직 사진을 보여주고 있다. 약 2.0~5.0 μm 크기의 입경을 보이며 비교적 치밀한 미세구조를 보이고 있다. 소결체의 밀도와 기공률을 Table 2에 나타내었다. 밀도의 경우는 NiAl₂O₄ 이론밀도(4.502 g/cm³)의 96.6%의 상대밀도인 4.35 g/cm³를 나타냈으며, 약 1%의 기공률을 나타내었다. 이 같은 기공률은 분말 성형 시, 일축 가압 성형이 아닌 높은 압력의 CIP (Cold Isostatic Pressing) 방법을 도입한다면 거의 0에 가까운 치밀한 소결체를 얻을 수 있으리라 예상된다.

Table 3에는 1600°C에서 1시간동안 소결된 NiAl₂O₄의 곡강도, 탄성률, 비커스 경도, 파괴인성 및 열팽창계수 값을 나타내었다. 304 MPa의 곡강도와 136 GPa의 영률을 보

Table 3. Mechanical and Thermal Properties of Sintered NiAl₂O₄

Flexural strength (MPa)	304
Young's modulus (GPa)	136.3
Vickers hardness (GPa)	14.2
Fracture toughness (MPa · m ^{1/2})	4.8
Thermal expansion coefficient (×10 ⁻⁶ /°C)	9.8

였으며, 14.2 GPa의 비커스 경도와 4.8 MPa · m^{1/2}의 파괴인성 값을 보였다. 1200°C까지의 열팽창 거동은 전 온도 범위에서 일정한 기울기를 보이며 증가하였고 이에 따른 계산된 열팽창계수는 9.8×10⁻⁶/°C를 나타내었다. 이 같은 기계적 특성과 열팽창 거동은 일반적인 일축가압으로 소결된 알루미늄의 특성치와 거의 유사한 결과라 볼 수 있다.

결과적으로, 알루미늄과 거의 유사한 소결거동과 기계적, 열적 특성을 보인 NiAl₂O₄는 세라믹 구조용 재료로서 특히 화학적 내구성이 뛰어나고 고온 강도가 뛰어날 것으로 예상되어 이에 대한 연구가 계속될 예정이며, 금속과의 젖음성이 뛰어나므로 차후에 금속과의 복합화에 대한 응용도 연구되어질 것이다. 또한 NiAl₂O₄ 및 이와 유사한 여러 스피넬계 산화물 세라믹 분말의 제조에 이 같은 폴리머 고착공정이 다각적으로 응용될 것으로 기대된다.

4. 결 론

기존의 용액법에 PVA 폴리머를 도입함으로써 안정하고 균질한 전구체의 제조가 가능하였고, 불 밀에 의한 미세한 분말을 응용하여 단일상의 치밀한 NiAl₂O₄의 제조가 가능하였다. PVA 폴리머의 사용은 그 첨가량에 따라 결정화 거동에 영향을 미쳤으며, 이것은 PVA의 사용이 유/무기물 혼합 전구체내에서 금속 이온의 균일도에 영향을 미쳤음을 알 수 있었다. PVA 공정에 의해 얻어진 부피팽창을 동반하며 다공화 된 결정질 상태의 분말은 간단한 불 밀링 공정에 의하여 비교적 좁은 입도를 보이는 미세한 분말로 분쇄가 가능하였으며, 분쇄된 분말을 이용하여 1600°C, 1시간 소결에 의하여 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. NiAl₂O₄의 우수한 기계적 물성은 구조 세라믹스 분야에 많은 응용이 될 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-041-D00288).

REFERENCES

1. K. Mocala and A. Navrotsky, "Structural and Thermody-

- amic Variation in Nickel Aluminate Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [5] 826-32 (1989).
2. R. S. Roth, J. R. Dennis, and H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists; Vol. 2, p. 90, The American Ceramic Society, Inc., Ohio, 1969.
 3. P. Jeevanandam, Y. Koltypin, and A. Gedanken, "Preparation of Nanosized Nickel Aluminate Spinel by a Sonochemical Method," *Mater. Sci. & Eng.*, **B90** 125-32 (2002).
 4. C. O. Arean, M. P. Mentrui, A. J. Lopez, and J. B. Parra, "High Surface Area Nickel Aluminate Spinel Prepared by a Sol-gel Method," *Colloids and Surfaces*, **A180** 253-58 (2001).
 5. F. Meyer, R. Hempelmann, S. Mathur, and M. Veith, "Microemulsion Mediated Sol-gel Synthesis of Nano-scaled MAl_2O_4 (M=Co, Ni, Cu) Spinel from Single-source Heterobimetallic Alkoxide Precursors," *J. Mater. Chem.*, **9** 1755-63 (1999).
 6. S. J. Lee and W. M. Kriven, "Crystallization and Densification of Nano-size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution-polymerization Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2605-12 (1998).
 7. S. J. Lee and W. M. Kriven, "Preparation of Ceramic Powders by a Solution-polymerization Route Employing PVA Solution," *Ceram. Eng. and Sci. Proc.*, **19** [4] 469-76 (1998).
 8. S. J. Lee, E. A. Benson, and W. M. Kriven, "Preparation of Portland Cement Components by Poly(vinyl alcohol) Solution Polymerization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2049-55 (1999).
 9. M. A. Gulgun, M. H. Nguyen, and W. M. Kriven, "Polymerized Organic-inorganic Synthesis of Mixed Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [3] 556-60 (1999).
 10. M. H. Nguyen, S. J. Lee, and W. M. Kriven, "Synthesis of Oxide Powders via a Polymeric Steric Entrapment Precursor Route," *J. Mater. Res.*, **14** [8] 3417-26 (1999).
 11. S. J. Lee and C. H. Lee, "Fabrication of Nano-sized Titanate Powder via a Polymeric Steric Entrapment Route and Planetary Milling Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [4] 336-40 (2002).
 12. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline-earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," U.S. Pat., No., 3 330 697, July 11, 1967.
 13. L. W. Tai, H. U. Anderson, and P. A. Lessing, "Mixed-cation Oxide Powders via Resin Intermediates Derived from a Water-soluble Polymer," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [12] 3490-94 (1992).
 14. D. W. Lee, J. H. Won, K. Joo, C. Y. Kim, and K. B. Shim, "Low Temperature Synthesis of BaCeO_3 Nano Powders by the Citrate Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 604-09 (2002).
 15. S. J. Lee and K. S. Kim, "Characteristics and Densification Behavior of Anorthite Powder Synthesized by a Solution Process Employing a Polymer Carrier," *J. Ceram. Proc. Res.*, **3** [3] 136-40 (2002).
 16. M. H. Nguyen, "A New Polymer Route to the Synthesis of Mixed Oxide Ceramics," in M.S. Thesis, University of Illinois at Urbana-champaign, Urbana, 1997.
 17. S. J. Lee, M. D. Biegalski, and W. M. Kriven, "Powder Synthesis of Barium Titanate and Barium Orthotitanate via an Ethylene Glycol Complexation Polymerization Route," *J. Mater. Sci.*, **14** [7] 3001-06 (1999).