

## 겔의 수열합성법에 의한 다공성 구형 BaTiO<sub>3</sub> 미분체의 제조

김 용 렬<sup>†</sup>

대전대학교 공과대학 화학공학과  
(2005년 6월 20일 접수 ; 2005년 8월 8일 채택)

### Manufacture of BaTiO<sub>3</sub> Powders by Gel-hydrothermal Method

Yong-Ryul Kim

*Department of Chemical Engineering, DaeJin University, Pochon 487-711, Korea  
(Received June 20, 2005 ; Accepted August 8, 2005)*

**Abstract** : In this study, spherical pre-BaTiO<sub>3</sub> particles are prepared by gelation and aging process in autoclave without catalysts. The (Ba-Ti) gel used as a starting material was prepared by aging mixtures of titanyl acylate with barium acetate aqueous solution([glacial acetic acid (AcOH)]/[titanium isopropoxide (TIP)] 4, [barium acetate]/[TIP] 1) at 45°C for 48 hrs. XRD and SEM results for the (Ba-Ti) gel sample at aging process showed that the gel was formed via aggregation of the fine particles. It seems to be the primary particles of bulk (Ba-Ti) gel amorphous, but the spatial arrangement of barium and titanium in the (Ba-Ti) gel is similar to that in crystalline BaTiO<sub>3</sub> particles. From XRD and FT-IR, spectroscopy analysis it was found that the crystal structure of the prepared particles continuously transformed from amorphous to tetragonal as the calcination temperature increased, and crystallized spherical cubic and tetragonal BaTiO<sub>3</sub> powder obtained at the very low calcination temperature between 500°C and 900°C after 1 hrs of heat treatment respectively. According to BET analysis result, final particle have pore structure of ink bottle shape which is produced by aggregation of fine spherical particles with surface area of 280m<sup>2</sup>/g and average pore size of 13nm.

*Keywords* : BaTiO<sub>3</sub>, barium acetate, gelation, calcination temperature.

### 1. 서 론

Barium titanate(BaTiO<sub>3</sub>)는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 세라믹 물질로 강유전성이 발견된 이후 전자 제품의 제조에 많이 이용되어 왔다. BaTiO<sub>3</sub>는 백색 분말로 물에 잘

용해되지 않으며, 열적 안정성이 우수하고 압전성을 가지기 때문에 전자 재료 분야에서 multilayer ceramic capacitor (MLCC), transducer, microwave용 filter, PTC-thermistor 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. BaTiO<sub>3</sub>는 페로브스카이트 구조로 결정화되며, 단위격자(unit cell)에 바륨이온(Ba<sup>2+</sup>)이 꼭지점에 위치하고 산소이온(O<sup>2-</sup>)이 면의 중심과 티타늄 이온(Ti<sup>4+</sup>)은 격자의 중심에 위치한다. 또한

<sup>†</sup> 주저자 (e-mail : yrkim@daejin.ac.kr)

Ti<sup>4+</sup>이온을 중심으로 6개의 O<sup>2-</sup>이온에 둘러싸인 팔면체를 형성하며, 이들은 꼭지점을 공유한다. BaTiO<sub>3</sub>의 단위격자를 다른 관점에서 보면 Ti<sup>4+</sup>이온이 꼭지점에 위치하고, Ba<sup>2+</sup>이온은 입방정의 중심에 위치하며, 12개의 O<sup>2-</sup>이온으로 둘러싸이게 된다. 이 방법은 Ba<sup>2+</sup>이온과 O<sup>2-</sup>이온이 함께 FCC (face centered cubic) 구조를 형성하며 Ti<sup>4+</sup>이온은 팔면체(octahedral)의 틈새를 메우게 된다[1-2]. 80년대 중반까지 벌크형태의 세라믹 소자는 혼합분말의 하소(calcination) 및 소성(firing) 공정을 통해 각 성분을 고상반응시켜 원료를 얻는 고상법이 주류를 이루었다. 고상반응법은 BaCO<sub>3</sub> 분말과 TiO<sub>2</sub> 분말을 혼합한 후 900~1100°C의 소성온도에서 반응시켜 제조되며, 이는 값이 저렴하면서도 원하는 순도를 가질 수 있다는 장점이 있지만, 크기나 형상의 불균일성, 분말의 이상팽창의 단점도 있다. 소자의 소형화에 따른 적층기술의 발전은 0.1 $\mu$ m 이하의 미세 원료 분말을 필요로 하였으며, 따라서 고상법에 비하여 입자의 형태와 구성 성분의 균일한 혼합이 가능한 액상법에 의한 입자 제조면에서 많은 각광을 받고 있다. 용액법은 제조가 격이 비싸다는 단점이 있지만, 얇은 박막콘덴서 제조를 위한 이용 및 가능성에 기인하여 최근 집중적으로 실험되고 있다. 현재 졸-겔법[2-3], 수열합성법[4-6], 옥살레이트법[7-8] 그리고 공침법[9-10] 등이 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 미분체 제조에 대하여 많이 연구되고 있다. 액상법에 의한 BaTiO<sub>3</sub>도 미분체 제조에 있어서 티타늄(Ti)과 바륨(Ba)의 출발물질로 할 경우 순도 조절이 용이한 Ti-알콕시드가 Ba-알콕시드에 비하여 가격이 저렴하고 수용액에서의 용해도가 우수한 바륨아세테이트가 많이 이용되어 왔다[8,10-13]. 또한 출발물질인 Ba의 축합중합 반응을 위해서는 KOH 및 NaOH 등의 강화제를 사용하여, pH > 13의 매우 강 염기성 조건에서 반응을 진행시켜야 했다. 이와 같이 강염기성 조건에서 미분체를 제조하는 경우 반드시 세척 공정이 필요하고, 세척 공정 동안 바륨이온이 입자로부터 분리되어 제조된 미분체의 조성이 화학양론 조성으로부터 벗어나게 된다. 그리고 Ti의 출발물질로 사용되는 티타늄 이소프로폭시드의 경우 반응성이 매우 커서 구형의 입자로 제조되기가 상당히 어렵다.

본 연구에서는 아직 발표되지 않은 겔의 수열합성법에 의하여 첨가제 없이 구형의 다공성

BaTiO<sub>3</sub> 입자를 제조하였으며, 제조된 겔의 특성과 제조된 미분체의 결정화 및 물리적인 특성에 관하여 고찰하였다.

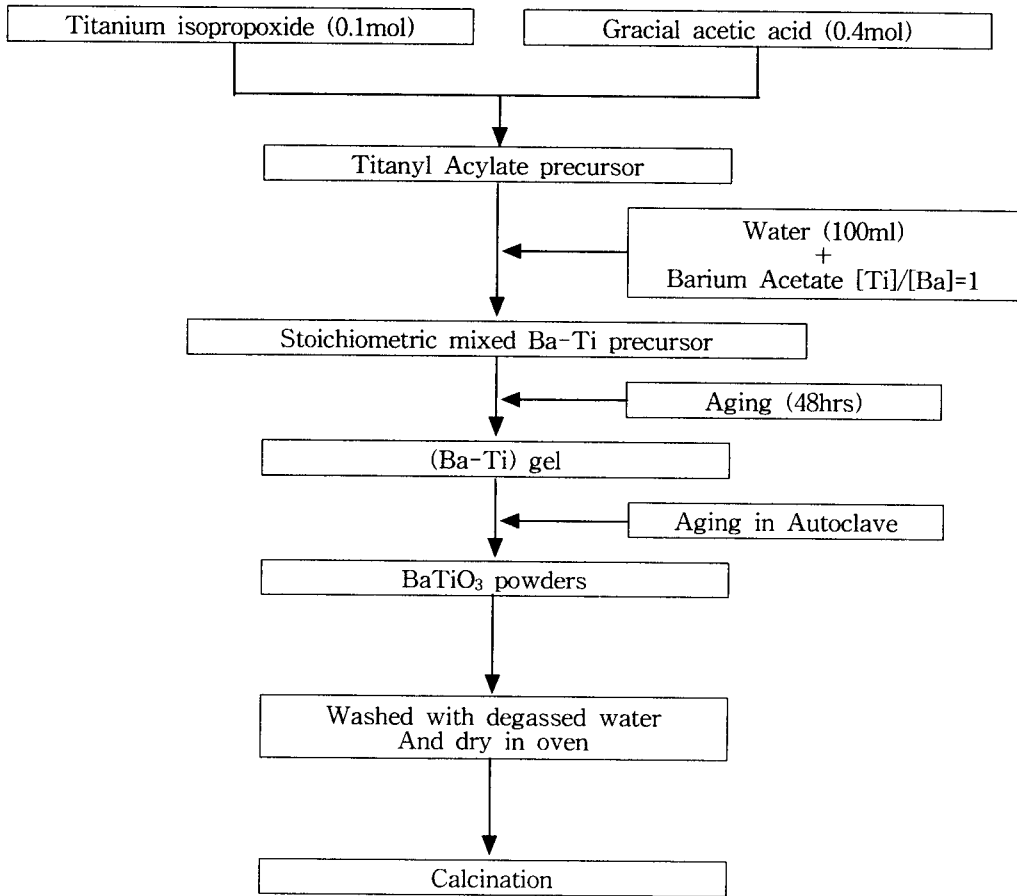
## 2. 실험

### 2.1. BaTiO<sub>3</sub> 미분체의 제조 방법

본 연구에서는 티타늄 이소프로폭시드 [(Ti(OCH[CH<sub>3</sub>])<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, Aldrich, 97%, 이하 TIP로 표기]와 바륨 아세테이트[(Ba(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Aldrich, 99%, 이하 Ba-acetate로 표기]를 BaTiO<sub>3</sub>의 구성성분인 Ti과 Ba를 출발물질로 사용하였다. TIP의 빠른 반응성을 늦추기 위하여 glacial acetic acid(CH<sub>3</sub>COOH, J. T. Baker, 99.9%)를 킬레이트로 사용하였다. 실험에 사용된 모든 수용액은 3차 증류수를 사용하였다. Glacial acetic acid와 TIP를 몰 비 4:1로 혼합하여 45°C에서 1시간동안 교반하여, titanyl-acylate 전구체를 제조하였다. 여기에 Ti/Ba=1의 비율로 증류수 100ml에 희석한 바륨 아세테이트 용액([water]/[barium acetate] ration of 55.6)을 첨가하여 티탄산바륨 전구체를 제조하였다. 30분 동안 교반하여 혼합용액이 투명한 용액이 되면 교반을 멈추고, 48시간 숙성공정을 통하여 Ba-Ti 겔을 제조하였다. 겔 제조 공정은 대기중의 O<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>와 접촉하여 TiO<sub>2</sub> 및 BaCO<sub>3</sub>가 형성되는 것을 방지하여 N<sub>2</sub> 분위기에서 수행하였다. 그리고 제조된 겔을 autoclave에 넣어 12시간 동안 숙성 과정(45~105°C)을 통하여 BaTiO<sub>3</sub> 전미분체를 제조하였다. 숙성과정 동안 syneresis에 의하여 생성된 유기물을 제거하고, 50°C의 진공건조기에서 24시간동안 건조시킨 후 분쇄하여 최종 입자를 제조하였다. 하소공정은 5°C/min의 승온속도로 유지시간은 1시간동안 수행하였다. 이상의 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 기기분석 방법

하소 공정을 통하여 제조된 미분체의 결정상과 상전이를 고찰하기 위하여 X선 회절분석(XRD, Rigaku Co. Scanning speed = 1°/min, power = 50kV, 150mA, 14≤2θ≤80, Tokyo, Japan)을 하였다. 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 전미분체와 하소분체의 FT-IR 분석은 KBr pellet법으로 원판형 시편을 제작하여 수행하였다. 시편은 미분체

Fig. 1. Flowchart of the synthesis of BaTiO<sub>3</sub> particles.

와 KBr의 무게비를 1:200으로 일정하게 제작하였다. BaTiO<sub>3</sub> 미분체의 입자 형태와 입도 분포는 scanning electron microscope (SEM, Philips 535M, Eindhoven, Netherlands)를 통하여 고찰하였다. 제조된 미분체의 비표면적과 기공 구조를 고찰하기 위하여 BET (Nicomeritics, ASPA, 2000, V301) 분석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 제조된 겔의 SEM 분석

Fig. 2는 45°C에서 48 시간의 숙성 공정에 의하여 제조된 (Ba-Ti)겔의 표면에 대한 SEM 분

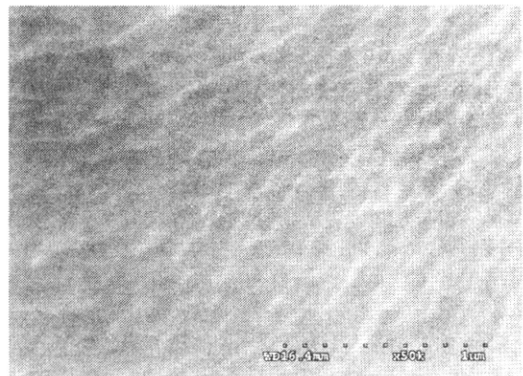


Fig. 2. SEM micrographs of (Ba-Ti) gel surface.(x 50k).

석 결과이다. Fig. 2에 의하면 입자의 형태가 나타나지 않고 있으며, 표면의 갈라짐도 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 숙성공정에 의하여 매우 작은 입자의 응집에 의하여 겔 덩어리가 생성됨을 알 수 있다. 이와 유사한 결과는 일반적인 졸-겔 공정에 의한 wet-gel의 생성 공정에서 자주 나타나는 현상이다.

### 3.2. 제조된 겔의 XRD 분석

Fig. 3은 45°C에서 48 시간의 숙성 공정에 의하여 제조된 (Ba-Ti)겔에 대한 XRD 분석 결과이다. Fig. 3에 의하면  $2\theta = 0.23^\circ$  부근에서 하나의 피크를 나타냈음을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 제조된 (Ba-Ti)겔이 미세한 기본 입자의 응집에 의하여 형성되었음을 의미하며, Fig. 2의 결과를 뒷받침함을 알 수 있다.

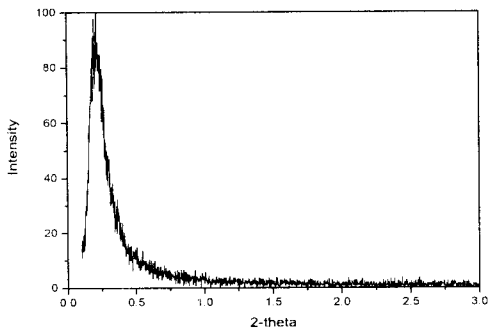


Fig. 3. XRD patterns for a (Ba-Ti) gel with a  $[Ba^{2+}]/[Ti^{4+}]$  ratio of 1 which was obtained by aging of mixture of titanyl acylate with an  $[AcOH]/[TIP]$  ratio of 4 and an aqueous barium solution with a  $[water]/[barium\ acetate]$  ratio of 55.6 at 45°C for 48 hrs.

### 3.3. 제조공정 중의 겔의 SEM 분석

Fig. 4는 100°C의 autoclave 온도에서 반응이 완전히 끝나기 전인 반응시간 2시간이 경과된 후의 시료에 대한 SEM의 분석결과이다. Fig. 4에 의하면 겔 덩어리와 함께 구형의 입자가 겔의 표면에 생성되고 있음을 알 수 있다. 이 그

림은 겔의 수열합성에 의한 구형 입자의 생성 기구를 해석할 수 있는 결과로서, Fig. 4에 의하면 겔의 수열합성에 의하여 겔의 기본입자인 미세 입자의 응집에 의하여 최종 입자가 생성됨을 의미한다. 또한 이와 같은 결과는 겔의 기본입자의 특성 조절에 의하여 최종 입자의 물리·화학적 특성의 변화가 가능함을 의미한다.

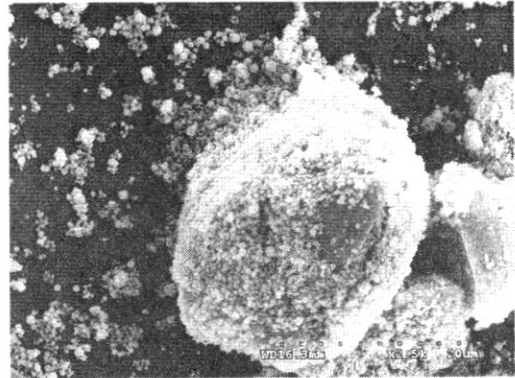


Fig. 4. SEM photograph of  $BaTiO_3$  particles prepared in autoclave of 2 hrs at 100°C. (x 2.5k).

### 3.4. 최종 입자에 대한 SEM 분석

Fig. 5는 다른 숙성 온도에서 제조된 최종 미분체에 대한 SEM 분석결과로서, 모든 조건에서 구형의 입자가 제조되었다. 이와 같은 결과는 특별히 촉매 등을 사용하지 않더라도 구형의 세라믹 미분체의 제조가 가능하다는 것을 의미하며, 겔의 수열합성법이 학문적으로 새로 미분체 제조 공정임을 의미하는 중요한 결과라고 사료된다. 모든 조건에서 응집이 없는 단분산 형태의 입자가 제조되었으며, 평균 입자 크기는 숙성 온도의 증가와 더불어 증가하였다. 또한 숙성 온도가 증가할수록 입자의 크기 분포도 넓어지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 숙성 온도가 증가할수록 입자 분포가 넓어지고 입자크기가 증가한 것은 숙성 온도가 증가하면 autoclave 내의 증기의 압력이 상승하고, 따라서 겔을 구성하는 기본입자의 응집이 빨리 일어나기 때문이라고 사료된다.

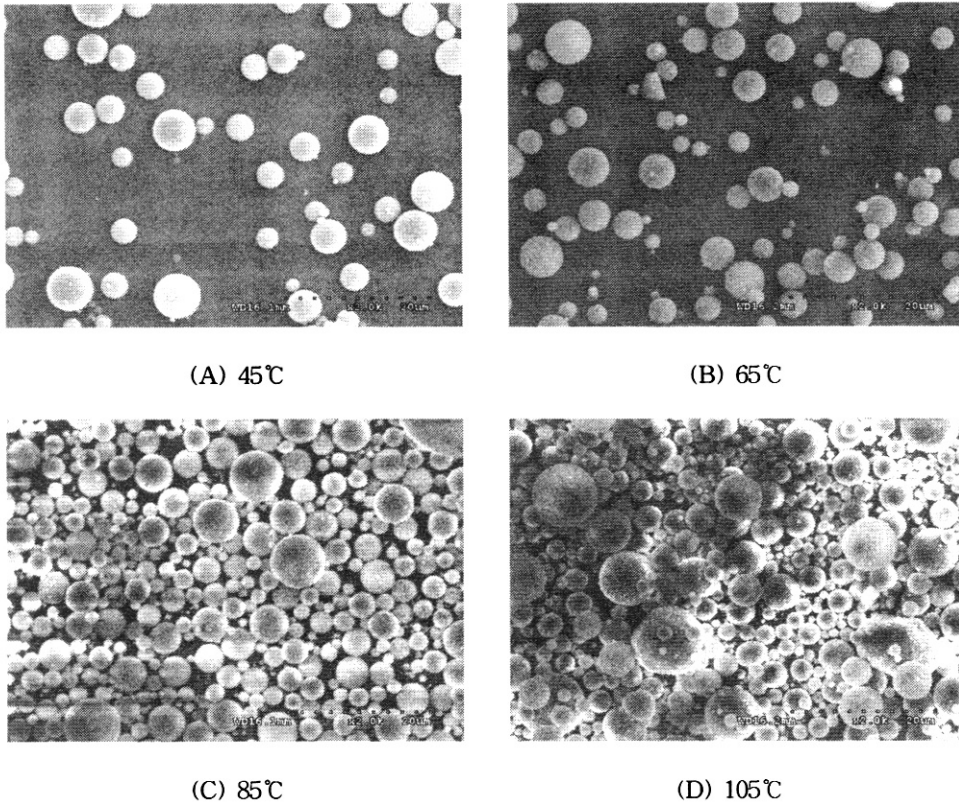


Fig. 5. SEM micrographs of as prepared powders synthesized at different aging temperature.(x 2.0k).

### 3.5. 최종 입자에 대한 BET 분석

Fig. 6은 숙성 온도 105°C에서 제조된 시료를 5°C/min의 승온 속도로 유기물이 모두 제거 될 수 있는 500°C 까지 온도를 올린 후 500°C에서 1시간 유지시킨 시료에 대한 BET 분석 결과이다. 다른 하소 온도에서 제조된 시료도 거의 동일한 히스테리시스를 나타내었다.

Fig. 6에 의하면 겔의 수열합성법에 의하여 제조된 시료의 경우 Brunauer 등[14]이 분류한 5가지의 대표적인 흡착 등온선중 mesopore (2nm < diameter < 50nm) 특성을 나타내는 형태 IV의 흡착 등온선이 나타났음을 알 수 있다. 그리고 생성된 미분체의 히스테리시스는 de Bore 가 분류한 대표적인 5가지 중 형태 E에 해당되며, 이것은 작은 입자들의 치밀한 충전에 의한 공간이나 타원체의 곡면에 의해서 생성되

는 잉크병 모양의 기공을 갖고 있음을 의미한다. 또한 Fig. 6의 탈착 그래프에 의하여 계산된 비표면적은 약 280m<sup>2</sup>/g으로 상당히 다공성인 입자가 제조되었음을 알 수 있다. Fig. 7은 숙성 온도 100°C에서 제조된 시료를 5°C/min의 승온 속도로 유기물이 모두 제거 될 수 있는 500°C 까지 온도를 올린 후 500°C에서 1시간 유지시킨 시료에 대한 기공 크기 분포에 대한 결과이다. Fig. 7에 의하면 제조된 미분체는 약 13nm 정도의 기공을 갖고 있음을 알 수 있다. Fig. 6과 7에 의하면 겔의 수열합성법에 의하여 제조된 미분체는 상당히 다공성이며, 기공의 구조도 매우 일정함을 알 수 있다. 또한 기공의 구조가 미세 입자의 응집에 의하여 생성되는 잉크병 모양의 형태를 갖고 있다는 것은 Fig. 4와 5에서 언급했듯이 겔의 수열합성법에 의하여 제조된

미분체는 겔을 구성하고 있는 기본 입자의 점진적인 응집에 의하여 최종 입자가 생성된다는 것을 나타낸다.

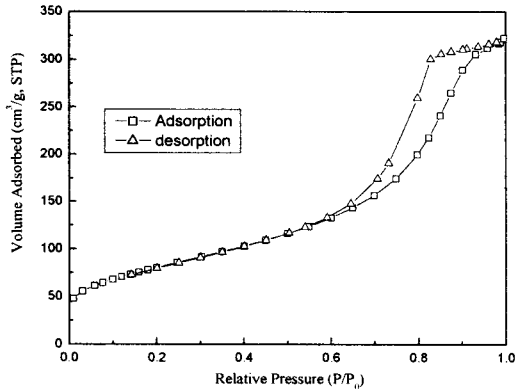


Fig. 6. Adsorption isotherm for BaTiO<sub>3</sub> particles prepared at autoclave temperature of 105°C and heated at 500°C for 1hrs.

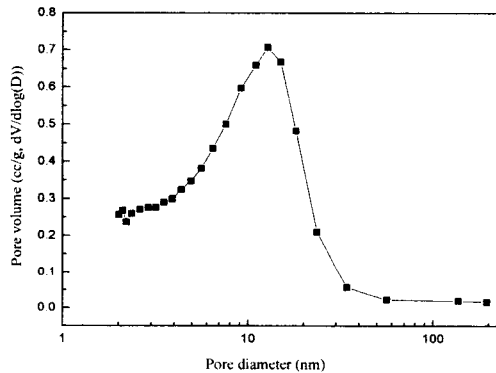


Fig. 7. Pore diameter for BaTiO<sub>3</sub> particles prepared at autoclave temperature of 105°C and heated at 500°C for 1hrs.

**3.6. 최종 입자에 대한 XRD 분석**

Fig. 8은 105°C에서 숙성공정을 통하여 제조된 미분체를 승온 속도 5°C/min으로 하소 온도를 상승 시킨 후 각각의 온도에서 1시간 동안 유지한 시료에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8의 100과 200°C에서 하소된 시료의 2θ = 9°와 12°에서 나타난 피크는 바륨 아세테이트에 의한 것으로서 제조된 미분체 내에서

아직도 미량이지만 바륨아세테이트의 결정구조가 존재함을 의미한다. 그러나 하소온도를 300°C로 상승시킴에 따라 바륨아세테이트의 결정구조는 완전히 제거됨을 알 수 있다. 그리고 100°C에서 하소된 시료에서부터 2θ=24.3에서의 나타나기 시작한 피크는 BaCO<sub>3</sub>에 기인한 것으로 하소 온도가 400°C에서는 증가하였으나 그 이상으로 하소 온도의 증가와 더불어 서서히 감소하고 있으며, 800°C에서 하소된 시료에서는 거의 관찰되지 않고 있다. 그리고 100°C에서 하소된 시료부터 약 400°C에서 하소된 시료에서 나타나고 있는 2θ = 26, 35, 및 40부근에서의 넓은 피크는 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>[15]에 기인한다. 이와 같은 결과는 결화 공정에서 [Ba] 과 [Ti]의 조성비가 1:1인 생성물이 제조되었음을 나타낸다. 그리고 500°C에서 하소된 시료로부터 2θ=31 부근에서부터 강한 피크가 나타나고 있음을 알 수 있는데 이것은 입방정계(cubic) 결정의 BaTiO<sub>3</sub>의 생성을 의미한다. 그리고 900°C에서 하소된 시료의 2θ=45 부근에서 두 개의 피크가 관찰된 것으로 보아 정방정계(tetragonal) 결정상[16-17]이 나타났음을 알 수 있으며, 900°C에서 전자재료로의 응용성이 뛰어난 정방정계 결정이 얻어졌다는 것은 매우 낮은 온도이며, 따라서 본 연구의 실험방법인 겔의 수열합성법이 전자재료의 성능을 향상시킴에 있어서 새로운 방법이 될 수 있음을 의미한다.

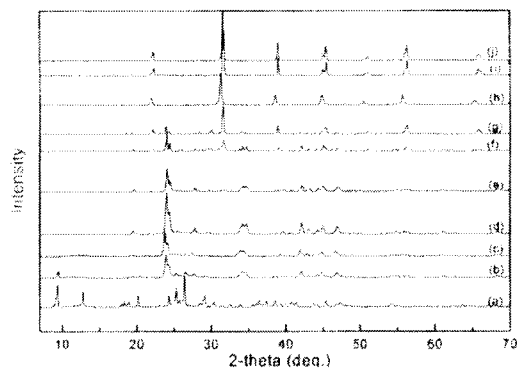


Fig. 8. The XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> particles prepared with calcinations temperature (105°C aging, 12hrs). (a)100°C (b)200°C (c)300°C (d)400°C (e)500°C (f)600°C (g)700°C (h)800°C (i)900°C (j)1000°C.

### 3.7. 최종 입자에 대한 FT-IR 분석

Fig. 9는 105°C의 숙성온도에서 제조되고 50°C에서 24시간 건조한 시료와 1000°C까지 하소한 시료에 대한 FT-IR 분석결과를 나타내었다. Fig. 9에 의하면 TIP의 주 흡수대인 1170cm<sup>-1</sup>에서의 흡수대 대부분 사라진 것으로 보아 Ti의 출발물질로 사용된 TIP의 대부분은 반응에 참여하였음을 알 수 있다. AcOH와 금속이 반응하여 생성된 아세테이트 리간드의 형태는 주파수 1500cm<sup>-1</sup>이상에서 나타나는 카르복실기(COO<sup>-</sup>)의 ν<sub>as</sub>(C-O-O)에 기인한 흡수대와 1500cm<sup>-1</sup> 이하에서 나타나는 ν<sub>s</sub>(C-O-O)에 기인한 흡수대의 주파수 차이(Δν)에 의존한다. 즉 주파수 차이가 425 cm<sup>-1</sup> 정도이면 아세테이트기는 한자리(monodentate) 형태로 금속과 결합되어 있으며, 주파수 차이가 가장 적으면(130~80 cm<sup>-1</sup>) 킬레이트화 되어 있고, 중간정도이면(140~160 cm<sup>-1</sup>) 두개의 금속과 결합되어 있는 가교유형을 갖게 된다[18-19]. 따라서 1578과 1420 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수대는 각각 티타늄과 가교유형(Δν = 158 cm<sup>-1</sup>)으로 결합된 아세테이트기의 ν<sub>as</sub>(C-O-O)와 ν<sub>s</sub>(C-O-O)에 기인한 흡수대이다. 300°C까지 하소 온도가 증가함에 따라 1578cm<sup>-1</sup>에서 두자리(bidentate) 유형으로 Ti 또는 Ba과 결합되어 있는 아세테이트기에 의한 흡수대와 650과 617cm<sup>-1</sup>에서 고상의 바륨아세

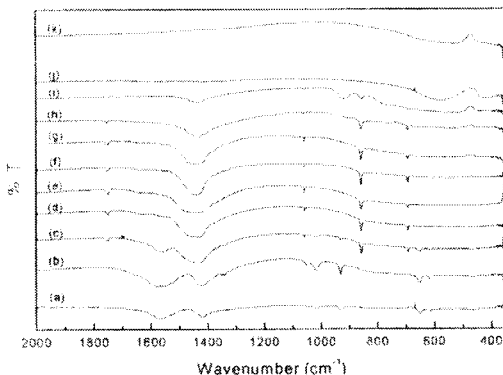


Fig. 9. The FT-IR spectra of BaTiO<sub>3</sub> particles prepared with calcinations temperature (105°C aging, 12hrs). (a) drying at 50°C for 24h (b)100°C (c)200°C (d)300°C (e)400°C (f)500°C (g)600°C (h)700°C (i)800°C (j)900°C (k)1000°C.

테이트에 의한 흡수대가 점점 감소함을 알 수 있다. 그리고 200°C에서 하소된 시료에서 나타난 855cm<sup>-1</sup>부근에서의 흡수대와 300°C에서 하소된 시료에서 나타나고 있는 693cm<sup>-1</sup>부근에서의 흡수대는 BaCO<sub>3</sub>에 의한 흡수대이다. 이와 같은 결과는 표면에 건조 과정에서 생성된 바-아세테이트[20-22]가 분해되면서 BaCO<sub>3</sub>[23]가 생성됨을 의미한다. BaCO<sub>3</sub>에 기인한 흡수대는 700°C까지 하소온도를 증가하더라도 존재하였으나, 800°C에서 하소된 시료에서 많이 제거되었음을 알 수 있다. 그리고 600°C에서 하소 시료에서부터 469cm<sup>-1</sup>의 흡수대를 기준으로 700cm<sup>-1</sup> 이하의 흡수대가 두 개로 갈라지고 있음을 알 수 있으며, 이와 같은 결과는 BaTiO<sub>3</sub> 결정상이 나타난 것을 의미한다. 그리고 하소온도가 증가함에 따라 두 흡수대의 갈라짐이 명확해지고 있는데, 이것은 하소 온도의 상승과 더불어 결정성이 증가하고 있음을 의미한다.

## 4. 결론

본 연구에서는 일반적인 졸-겔 공정을 변형하여 겔을 오토크레이브에서 숙성공정 함으로써 구형의 BaTiO<sub>3</sub> 전 미분체를 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일반적인 졸-겔법에서는 단분산 미분체를 제조하기 위하여 촉매를 사용하였으나, 본 실험에서는 이러한 촉매를 사용하지 않고 오토크레이브를 이용한 숙성공정을 통하여 단분산 구형 BaTiO<sub>3</sub> 입자를 제조하였다.
2. 제조된 겔의 표면 구조는 일반적인 졸-겔 공정에서 작은 입자의 응집에 의하여 생성되는 겔의 표면 구조를 갖고 있었다.
3. 제조된 겔의 XRD 분석과 오토크레이브 내에서 반응이 완료되기 전에 채취한 시료에 대한 SEM 분석 결과에 의하면 본 연구 방법에 의하여 제조되는 미분체는 겔을 구성하고 있는 기본 입자의 응집에 의하여 최종 입자가 제조됨을 알 수 있었다.
4. 최종 입자의 SEM 분석 결과에 의하면 숙성온도에 관계없이 모든 조건(45°C ≤ temperature ≤ 105°C)에서 단분산 구형의 입자가 제조되었으며, 숙성온도의 증가와

더불어 입자의 입도 분포와 입자의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

5. BET 분석 결과에 의하면 제조된 미분체는 구형 입자의 응집에 의하여 생성되는 잉크병 모양의 기공을 갖고 있으며, 500°C에서 하소된 시료의 경우 약 280m<sup>2</sup>/g의 상당히 높은 비표면적을 갖고 있으며, 평균 기공 크기는 약 13nm정도를 나타냄을 알 수 있었다.
6. 제조된 최종 생성물에 대한 XRD와 FT-IR 분석 결과에 의하면 500°C 부근에서 입방 정계상의 BaTiO<sub>3</sub> 결정이 생성되었으며, 900°C에서의 하소에 의하여 전자 재료로 많이 사용되고 있는 정방정계 결정상이 얻어짐을 알 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 2005학년도 대전대학교 학술연구비 지원으로 수행된 연구의 결과이며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. M. T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, and P. Nanni, Atomistic Simulation of Dopant Incorporation in Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] 376 (2001).
2. T. Yoko, K. Kamiya, and K. Tanaka, Preparation of Multiple Oxide BaTiO<sub>3</sub> Fibres by the Sol-Gel method, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3922 (1990).
3. H. B. Sharma, and A. Mansingh, Sol-Gel Processed Barium Titanate Ceramics and Thin Films, *J. Mater. Sci.*, **33**, 4455 (1998).
4. I. J. Clark, T. Takeuchi, N. Ohtori, and D. C. Sinclair, Hydrothermal Synthesis and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Fine Powders: Precursors, Polymorphism and Properties, *J. Mater. Chem.*, **9**, 83 (1999).
5. E. Ciftci, M. N. Rahaman, and M. Shumsky, Hydrothermal Precipitation and Characterization of nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> particles, *J. Mater. Sci.*, **36**, 4875 (2001).
6. D. Hennings and S. Schreinemacher, Characterization of Hydrothermal Barium Titanate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9**, 41 (1992).
7. J. A. Davies and A. Dutremez, Electroceramics from Source Materials via Molecular Intermediates: BaTiO<sub>3</sub> from TiO<sub>2</sub> [Ti(catecholate)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1429 (1990).
8. S. Bhattacharjee, M. K. Paria, and S. H. Maiti, Occurrence of Excess Titania in Strontium Titanate Prepared by the Oxalate Precipitation Route, *Ceram. Int.*, **18**, 295 (1992).
9. T. S. Her, E. Matijevic, and M. C. Chon, Controlled Double-Jet Precipitation \* of Uniform Colloidal Crystalline Sr- and Zr-doped Barium Titanates, *J. Mater. Res.*, **11**, 3121 (1996).
10. P. Gherardi and E. Matijevic, Homogeneous Precipitation of Spherical Colloidal Barium Titanate Particles, *Colloids Surf.*, **32**, 257 (1988).
11. P. P. Phule and S. H. Risbud, Low-Temperature Synthesis and Processing of Electronic Material in the BaO-TiO<sub>2</sub> System, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1169 (1990).
12. W. S. Cho, Structural Evolution and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized from Polymeric Precursor, *J. Phys. Chem. Solids*, **59**, 659 (1998).
13. C. P. Kao and W. D. Yang, Preparation and Electrical Properties of Fine Strontium Titanate Powder from Titanium Alkoxide in a Strong Alkaline Solution, *Mater. Sci. Eng. B.*, **38**, 127 (1996).
14. S. Brunauer, L. S. Deming, W. A. Deming, and E. Tell, On a Theory of the Van der Waals Adsorption Gases. *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
15. P. Duran, D. Gutierrez, J. Tartaj, M. A. Banares, and C. Moure, On the Formation of an Oxycarbonate Intermediate Phase in



- the Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> from (Ba, Ti) Polymeric Organic Precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**, 797 (2002).
16. J. D. Freire and R. S. Katiyar, Lattice Dynamics of Crystals with Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> Structure. *Phys. Rev. B.*, **37**(4), 2074 (1988).
  17. W. Maison, R. Kleeberg, R. B. Heimann, and S. Phanichphant, Phase content, Tetra-gonality, and Crystallite Size of Nanoscaled Barium Titanate Synthesized by the Catecholate Process : Effect of Calcinations Temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 127 (2003).
  18. N. W. Alcock, V. M. Tracy, and T. C. Waddington, Acetates and Acetato Complexes. Part 2. Spectroscopic Studies, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **46**, 2243 (1976).
  19. E. Sanchea, T. Lopez, R. Gomea, A. Morales, and O. Novaro, Synthesis and Characterization of Sol.Gel Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst. *J. Solid State Chem.*, **122**, 309 (1996).
  20. N. W. Alcock and V. M. Tracy, Acetates and Acetato-complexes, *J. Ceram. Soc. Dalton.*, 2243 (1976).
  21. U. Y. Hwang, U. S. Chae, S. G. Kim, J. W. Lee, H. S. Park, S. J. Yoo, H. S. Yoon, and Y. R. Kim, The Study on the Reaction Mechanism of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid. *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **8**(2), 3833 (2002).
  22. D. P. Birnie, Esterification Kinetics in Titanium Isopropoxide-Acetic Acid Solutions. *J. Mater. Sci.*, **35**, 367 (2000).
  23. S. W. Lu, B. I. Lee and L. A. Mann, Carbonation of Barium Titanate Powders Studied by FT-IR Technique. *Mater. Lett.*, **43**, 102 (2000).