

졸겔법에 의한 티탄산납 제조 및 유기산 흡착특성

Preparation of Lead Titanate by Sol-Gel Method and Characteristic of Organic Acid Adsorption

김주호* 송지훈* 신보철* 한상오* 송근호** 이광래***
Kim, Ju-Ho Song, Jee-Hoon Shin, Bo-Chul Han, Sang-Oh
Song, Kun-Ho Lee, Kwang-Rae

Abstract

Generally $PbTiO_3$ is manufactured in a form of thin films which is useful for the application of infrared sensors and non-volatile memory devices. Moreover $PbTiO_3$ has a characteristic of adsorption for organic acid as well as electronic property. Organic acid adsorption properties of $PbTiO_3$ powder prepared by sol-gel method was compared with the powder purchased from Aldrich Co. Crystallization and particle size of $PbTiO_3$ are influenced by process variables, such as dilution of sol solution, catalysis, calcination temperature, calcination time, etc. As the size of $PbTiO_3$ power decreased until several nanometers, adsorption of acetic acid and formic acid was increased 1.5-fold and 1.2-fold respectively.

키워드 : 티탄산납, 졸겔법, 흡착, 유기산

Keywords : $PbTiO_3$, sol-gel method, adsorption, organic acid

1. 서론

티탄산납($PbTiO_3$)은 ferroelectric 특성을 갖는 물질로 보고된 후, 상온 동작용 적외선 센서 및 강유전성 기억 소자, 비파괴검사용 및 고온용 전자요업 재료 등에 일반적으로 많이 사용되면서, fine ceramic 제조 및 박막 형성 등에 관련하여 많은 연구가 이루어져 왔다[1][2][3].

또한, Keigo Hirakata의 연구에 의하면 티탄산납은 이러한 전기적 성질 외에도, 그 표면에서 유기산을 흡착하는 성질을 가지고 있음이 알려져 있다. Keigo Hirakata는 티탄산납 표면에서, metal oxide의 hydroxyl group과 유기산의 carboxylic

acid 혹은 ester group들간에 가수분해 반응으로 인하여, metal carboxylate인 $ROO-M$ (M : metal ion)의 구조를 형성하여, 화학흡착을 형성하는 것으로 보고하고 있다[4].

본 실험에서는, 졸겔법을 이용하여 나노크기의 티탄산납을 제조하고, 제조된 티탄산납의 유기산에 대한 흡착성능을 Adrich사의 티탄산납과 비교하여 보았다.

2. 이론

2.1 졸겔법에 의한 $PbTiO_3$ 의 제조

졸겔법이란 유동성 액체에서 겔 형태로 전이되는 공정을 포함하는 기술이며, 졸은 10~1000Å 크기의 고체 입자가 액체에 분산되어 있는 상태이다[5].

이러한 현탁액 상태의 졸은 반응이 지속됨에 따

* 강원대학교 대학원 화학공학과 석사과정

** 강원대학교 대학원 화학공학과 박사과정

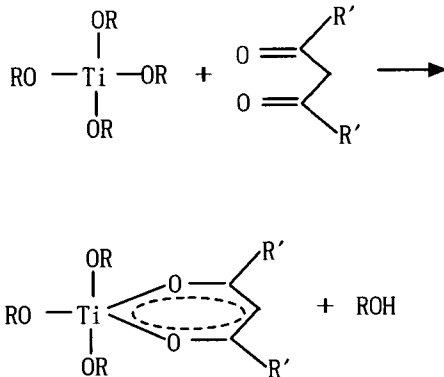
*** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사

라 분산된 고체 분자들이 고분자화 되어 연속적인 고체 망목 구조를 이루어 유동성을 잃은 겔 상태가 된다. 이러한 졸-겔 반응은 주로 금속 알콕사이드를 전구체로 사용하여, 물과 알코올의 혼합 용액을 만들고 산 또는 염기 촉매를 첨가하게 된다. 이때 일반적인 알콕사이드는 물과 잘 섞이지 않으므로 공동용매인 알코올을 함께 넣어 균일한 졸을 형성시킨다. 그러면 가수분해 및 축합반응의 연속적인 반응에 의해 산화물이 고분자화 되어 졸 상태에서 겔 상태로 전이하는 겔 화를 이루게 된다.

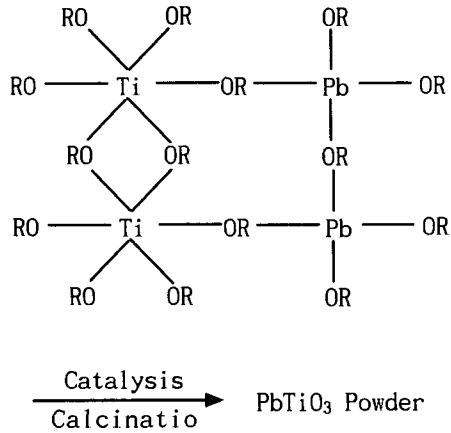
가수분해 반응에서는 알콕사이드가 물과 반응하여 수산화기를 형성하고 부산물로 알코올을 발생시킨다. 가수분해에 의해 생성된 수산화기는 또 다른 알콕사이드의 수산화기나 알콕시기와 반응하여 산소교각을 통한 금속 산화물 결합을 생성한다. 이러한 가수분해 및 축합반응은 물과 알콕사이드의 비율, 용액의 pH, 용매의 종류 및 양 등 여러요인에 의해 그 반응속도 및 최종 구조물의 구조가 달라지게 된다.

그리고, 일반적으로 중심원자가 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr)등과 같은 전이금속이나, 게르마늄(Ge), 납(Pb)등의 알콕사이드는 실리콘 알콕사이드등과 달리 반응성이 강해 공정 중에 침전물이 발생하거나, 물과 급격히 반응하여 입자를 형성하게되어 미시적 또는 거시적으로 불균일한 산화물을 얻게된다. 때문에, 금속 산화물의 반응성을 저하시키기 위해, 탄소사슬의 길이가 긴, 금속 알콕사이드의 알콕시기를 메톡시(OCH₃)나 에톡시(OC₂H₅) 등으로 치환시켜, 물이 중심원자를 공격하기 힘들게 만들어 반응속도를 낮출 수 있고, 또한 acetylacetone과 같은 킬레이트제를 사용하여 반응 안정성을 높일 수 있다[6].

실제로 실험에 사용된 titanium isopropoxide는 킬레이트제인 acetylacetone과 결합하여, 아래와 같은 구조를 형성하게 된다.



결국, 티탄산납 졸 용액은 Payne과 Ramamurthi의 연구결과에 의해, Pb-precursor과 Ti-precursor를 사용하고, 공동용매를 2-methoxyethanol로 사용한 결과 다음과 같은 구조로 형성되며, 촉매 및 열처리에 의해 잔류 유기물이 제거 되어, PbTiO₃ Powder를 얻을 수 있게된다[7].



2.2 PbTiO₃의 입자생성

졸겔법을 통해 얻어진 PbTiO₃ 졸용액은 일반적으로 3차원의 망목구조를 형성하고 있다. 이 용액은 실제로 치밀한 입자의 형태가 아닌, 분자단위의 물질로서, 보통의 경우 산성 촉매에서는 가지가 적은 상태의 겔로 전이가 이루어지며, 염기 촉매시에는 가지가 많은(highly branched) 겔로 전이가 이루어진다[8]. 이러한 겔화가 진행된 후, 열처리를 하게되면, 250°C~300°C 사이에서 상당량의 유기물 제거 및 분해가 이루어지고[2], 이후 450°C 부근에서 tetragonal상을 형성하며, 490°C~500°C에서는 cubic 상으로의 상전이 거동을 보여주게 된다. 또한 700°C~900°C에서 잉여유기물은 제거되고, 순수 PbTiO₃ Powder를 얻을 수 있게된다[2,9].

3. 실험방법

3.1 PbTiO₃ 졸 용액 및 Powder 제조

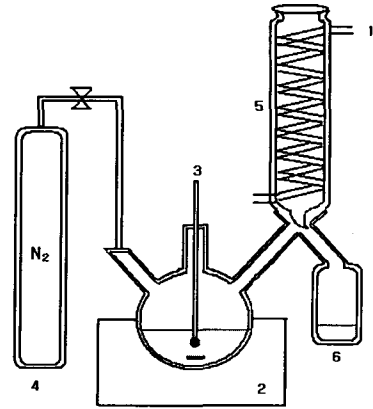
본 실험에서는 Aldrich사의 lead acetate trihydrate(Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O, 99.9%), titanium isopropoxide[Ti[(CH₃)₂CHO]₄, 99.9%), 2-methoxyethanol(CH₃OCH₂CH₂OH, 99.9%), acetylacetone(CH₃COCH₂COCH₃, 99.9%)을 사용하여 졸용액을 제조하였다.

PbTiO₃ 졸 용액은 Fig. 1과 같은 순서로 제조하였으며, 장치는 Fig. 2에서 보여지고 있다.

Lead acetate trihydrate를 2-methoxyethanol에 녹인 후, 110°C에서 증류시킨다. 이후 질소분위기 하에서 제조한 titanium isopropoxide와 acetylaceton 혼합물을 첨가한 후, 부산물을 제거하기 위해 용액이 끓을 때까지 가열하고, 환류 과정을 거쳐 상온으로 냉각시킨다. 최종적으로, 2-methoxy-ethanol을 첨가하여 PbTiO₃ 졸용액을 얻게된다.

얻어진 졸 용액에 물과, 산 촉매를 첨가하여 열처리를 하게 되는데, PbTiO₃는 약 490°C 부근에서 상전이가 일어나므로[2], 안정화를 위해 450°C에서 550°C사이의 상승온도를 1°C/min으로 하였으며, 소결온도는 800°C와 900°C에서 각 1시간으로 하여 powder를 얻었다.

제조한 PbTiO₃ powder는 소결온도 및 촉매사용 유무에 따른 결정화도를 확인하기 위해, Aldrich사의 PbTiO₃ powder와 함께 X-ray diffraction으로 비교 분석하였으며, 또한 소결시간 및 PbTiO₃ 졸용액의 희석비 그리고, 강산 및 약산 촉매에 따른 particle size를 알아보기 위해, Particle Size Analyzer(Brookhaven Instrument Corporation)로 분석하였다.



1. Cooling Water
2. Stiring Hot Plate
3. Thermometer
4. Nitrogen Gas
5. Condenser
6. Trap

Fig. 2. Schematic diagram of Sol-Gel processing

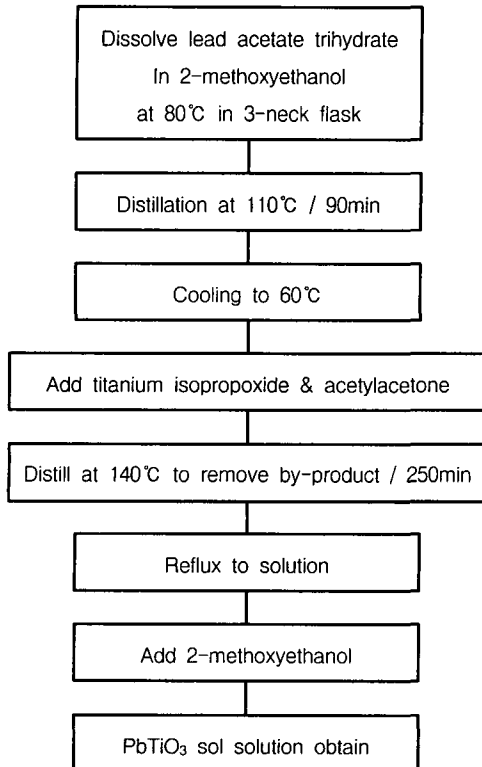


Fig. 1. Flow chart of Sol Gel process

3.2 PbTiO₃의 organic acid 흡착 실험.

흡착량 실험에 사용된 시료는 졸겔법을 통해 얻어진 PbTiO₃ powder중 900°C에서 2시간 소결시킨 PbTiO₃ 1g(0.3 μ m)과, Aldrich사의 PbTiO₃ powder 각 1g(5 μ m)을 사용하였으며, acetic acid 및 formic acid에 대한 흡착성능을 비교하였다.

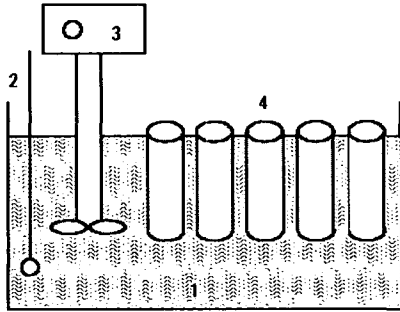
흡착실험에 사용된 장치는 Fig. 3과 같이 준비하고, 실험용액의 농도는 각각 4, 8, 12, 16, 20wt%로 하여, 30°C, 40°C, 50°C 조건에서, 농도 및 온도에 따른 흡착량을 분석하였다.

또한, 12wt%의 농도조건에서 Adrich사의 PbTiO₃ powder와 제조한 PbTiO₃ powder의 흡착성능을 비교하였다.

각 용액의 분석은 gas chromatography를 이용하였으며, 분석조건은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. G · C analytic condition

Model	SHIMADZ GC 14-B
Packing material	Porapak Q
Detector	TCD
Temperature	Injector : 240°C Detector : 240°C Column : 220°C
Carrier gas flow	Helium, 40ml/min
Sample Amount	1.0 μ l



1. Isothermal water bath 2. Thermometer
3. Immersion circulator-heater-controller
4. Test tube for adsorption

Fig. 3. Schematic diagram of adsorption apparatus

4. 실험결과

4.1 제조된 PbTiO₃의 XRD 패턴 및 입자크기

(1) 몰비에 따른 졸용액의 입자크기

졸용액 제조 후 particle size의 분석결과, Table 2에서 보여지는 바와 같이, 제조된 PbTiO₃ 졸 용액의 입자크기는 titanium isopropoxide(TI)와 acetylacetone(AC)의 몰비가 1:2일 때 3~5.3nm 크기를 가지며, 1:1일 때는 5.1~8.7nm로 titanium isopropoxide와 acetylacetone의 몰비에 의한 영향

을 많이 받음을 알 수 있었다.

이는 졸용액 제조시, titanium isopropoxide와 acetylacetone 혼합물이 끓을 때까지 가열한 후, 환류 과정을 거치는 과정에서, 킬레이트제인 acetylacetone은 titanium isopropoxide의 주변 작용기에 치환하여 titanium isopropoxide의 큰 반응성을 제어하는 역할을 하게 되는데, 결과적으로 과량의 acetylacetone은 이 작용을 더 효과적으로 수행함으로써 나타난 결과로 판단할 수 있다[6].

또한, 졸용액의 입자크기는 촉매로 작용하는 질산의 영향을 받게 되는데, 2ml에서 2.5ml로 양이 증가하면서, 입자크기는 9.1~26.9nm에서 5.1~8.7nm로 작아짐을 볼 수 있었다. 크기가 작아지는 것 외에도, 졸용액의 입자크기 분포 또한 줄어드는 결과를 얻을 수 있었다.

(2) 졸용액의 희석비 및 촉매에 따른 PbTiO₃ powder의 입자크기

졸용액의 희석비와 촉매의 종류에 따른 PbTiO₃ powder의 입자크기를 알아보기 위해, 강산인 nitric acid와 약산인 acetic acid를 촉매로 사용하여 얻어진 결과를 Table 3에 나타내었다.

우선, 희석비에 따른 결과를 보면, 졸용액과 공동용매인 2-methoxyethanol의 희석비가 1:2에서 1:6으로 증가하면서, 생성된 PbTiO₃ powder의 입자크기는 343.4nm에서 212.5nm로 더 작아지는 결과를 얻을 수 있었는데, 졸용액의 희석비가 커지게 되면, 각 입자들의 분산이 더 잘 이루어지게 되어 건조 및 소결시 서로 뭉쳐지는 것을 방지하여 더

Table 2. 몰비에 따른 졸용액의 입자크기

구분	Preparation (mol)		Add (ml)			particle size(nm)
	LE : ME	TI : AC	H ₂ O	ME	HNO ₃	
1	0.01 : 0.2	0.01 : 0.02	15	15	2	3~5.3
2	0.01 : 0.1	0.01 : 0.01	20	20	2.5	5.1~8.7
3	0.01 : 0.5	0.01 : 0.01	20	20	2	9.1~26.9

Table 3. 졸용액의 희석비 및 촉매에 따른 PbTiO₃ powder의 입자크기

PT-sol:Me:water(ml)	Calcination temp(°C)	Calcination time(hr)	Catalysis	Particle size(nm)
1 : 2 : 1	900	2	Acetic acid	129.2
1 : 2 : 1	900	2	Nitric acid	343.4
1 : 6 : 1	900	2	Nitric acid	212.5

Table 4. 소결시간에 따른 PbTiO₃ powder의 입자크기

구분	HNO ₃	1hr	2hr	3hr
Paricle size (μm)	유	1.1~2.0	0.3~0.5	0.3~0.5
	무	1.5~2.5	1.0~2.1	1.0~2.1

※ PT-sol : ME : Water = 1 : 1 : 1(ml), 900°C 소결

작은 크기의 powder를 형성하게 된다.

또한, 촉매의 종류에 따른 입자크기를 살펴보면, 강산인 nitric acid에 비해 약산인 acetic acid를 사용함으로써, 343.4nm에서 129.2nm로 약 200nm 더 작은 PbTiO₃ powder를 얻을 수 있었다.

(3) 소결시간에 따른 PbTiO₃ powder의 입자크기

소결시간에 따른 PbTiO₃ powder의 입자크기는 Table 4에 나타내었다. 소결 시간이 1시간에서 2시간으로 늘어남에 따라 입자의 크기는 1.1 μ m에서 0.3 μ m로 더 작아지고 있으나, 소결시간이 2시간에서 3시간으로 늘어날 경우엔 0.3 μ m로 거의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 초기 1시간 소결한 것에 비해 2시간 소결한 것이 더 작은 크기를 갖게 되는 이유는 소결 과정을 거치는 동안 대부분의 유기물은 300 $^{\circ}$ C 전후에서 거의 제거가 되나, 잔류 유기물은 남아 있게 되고, 그 잔류 유기물이 고온에서 시간이 지남에 따라 제거되어 particle의 크기가 줄어드는 결과를 보여주게 된다. 그리고, 이 잔류 유기물은 2시간 동안의 소결과정에서 완벽히 제거되어 3시간 소결시엔 particle 크기에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다[10]. 또한 촉매를 사용함으로써, 1 μ m에서 0.3 μ m로 더 작은 입자를 얻을 수 있었으며, 입자들의 크기분포 또한 현저히 줄어드는 경향을 얻을 수 있었다.

(4) 소결조건에 따른 XRD 패턴

소결온도 및 촉매사용 유무에 따른 PbTiO₃ powder의 XRD패턴을 Fig. 4에 나타내었다.

먼저, 800 $^{\circ}$ C에서 소결시킨 (2)와 (4)의 경우에 비해, 900 $^{\circ}$ C에서 소결한 (3)의 PbTiO₃ powder가 훨씬 큰 intensity를 보여주고 있으며, 동일한 800 $^{\circ}$ C에서 소결시킨 경우 질산을 첨가하지 않은(2)에 비해 질산을 첨가한(4)의 PbTiO₃ powder가 큰 intensity를 보여주고 있다.

또한, Aldrich사의 PbTiO₃ powder의 XRD 패턴인 (1)과 비교해 보면, (2), (3), (4)의 경우 모두 PbTiO₃ 외에 PbTi₅O₇도 함께 나타남을 볼 수 있는데, 이것은 초기 졸용액의 제조시 titanium isopropoxide 가 서로 결합한 결과로 보여지며, 이는 acetic acid의 첨가 및 acetylacetone으로 제거가 가능하다[11].

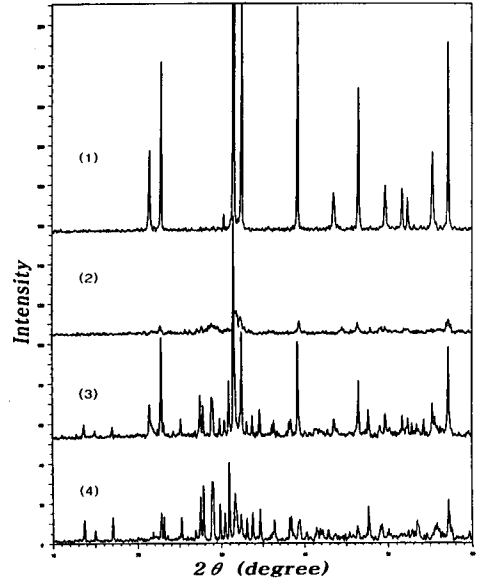
결국, 소결온도 및 촉매에 따른 PbTiO₃ powder의 결정화도는 900 $^{\circ}$ C에서 소결시키고, 촉매를 첨가할 수록 더욱 높아짐을 알 수 있었다.

4.2 PbTiO₃의 Organic acid 흡착성능

(1) Acetic acid에 대한 흡착성능

농도가 4~20wt%일 때, 온도에 따른 흡착량은 Fig. 5에 나타내었으며, 실험용액의 농도가 12wt%일 때, 제조된 PbTiO₃ powder(0.3 μ m)와 Aldrich사

의 PbTiO₃ powder(5 μ m)의 농도변화는 Fig. 6에 나타내었다.



1. PbTiO₃ (Aldrich) 2. 800 $^{\circ}$ C, 1hr, No HNO₃
3. 900 $^{\circ}$ C, 1hr, HNO₃ 4. 800 $^{\circ}$ C, 1hr, HNO₃

Fig. 4 XRD-pattern of PbTiO₃ powder

Fig. 5에서, 온도가 30 $^{\circ}$ C에서 50 $^{\circ}$ C로 증가함에 따라, 흡착량은 1.7 $\times 10^{-2}$ g에서 4.5 $\times 10^{-2}$ g으로 점차 증가하는 경향을 볼 수 있으며, 또한 동일 온도(30 $^{\circ}$ C)에서 농도가 증가함에 따라 흡착량도 1.7 $\times 10^{-2}$ g에서 2.0 $\times 10^{-2}$ g으로 약간 증가함을 나타내었다. 그리고 12wt%에서, 제조된 PbTiO₃ powder(0.3 μ m)의 경우 3.1 $\times 10^{-2}$ g에서 5.3 $\times 10^{-2}$ g의 흡착량을 보이는 반면, Aldrich사의 PbTiO₃ powder(5 μ m)는 1.8 $\times 10^{-2}$ g에서 4.2 $\times 10^{-2}$ g을 흡착하고 있어, 제조된 PbTiO₃ powder가 약 1.5배 더 높은 성능을 보여주고 있다.

여기서, 온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 이유는, acetic acid의 물질전달 속도는 온도의 증가에 따라 함께 증가하기 때문이며, 농도의 증가에 따른 흡착량 증가 원인은, 용액내의 acetic acid의 물분율의 증가로 물질전달속도가 증가하기 때문이다[12].

또한, 제조된 PbTiO₃ powder(0.3 μ m)가 Aldrich사의 PbTiO₃ powder(5 μ m)에 비해 더 많은 흡착량을 보이는 이유는 입자크기가 작음으로 인해, 더

넓은 표면적을 가지기 때문에 판단된다.

이러한 흡착량의 경향성은, Fig. 6에서 보여지는 농도 감소 곡선에서도 잘 보여지고 있다. 초기 12wt%의 실험용액은 온도가 증가할 수록 PbTiO₃ powder 표면에 acetic acid가 점점 더 많이 흡착되므로, 실험용액의 농도는 11.8wt%에서 11.5wt%로 점점 감소하고 있으며, 또한 Aldrich사의 PbTiO₃ powder에 비해, 제조된 PbTiO₃ powder에서 상대적으로 큰 폭의 감소를 보여주고 있다.

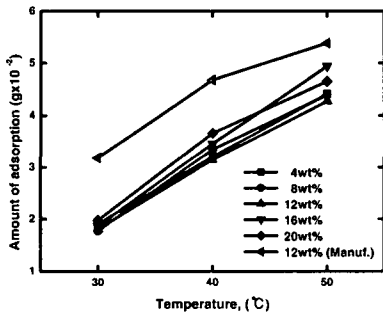


Fig. 5. Amount of adsorbed acetic acid as a function of temperature

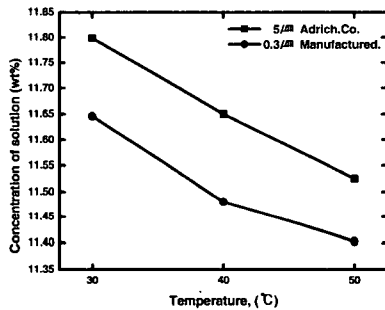


Fig. 6. Concentration of acetic acid as a function of temperature in solution (12wt% acetic acid)

(2) Formic acid에 대한 흡착성능

Acetic acid에서와 마찬가지로 formic acid의 농도 및 온도에 따른 흡착량을 Fig. 7에 나타내었으며, 12wt%에서 제조된 PbTiO₃ powder(0.3 μm)와 Aldrich사의 PbTiO₃ powder(5 μm)의 온도에 따른 농도감소는 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7에서 보면, 각 농도에서 온도가 증가함에 따라 formic acid의 흡착량도 5.6 × 10⁻²g에서 13.1

× 10⁻²g으로 점차 증가하는 경향을 보이고 있으며, 30°C 조건에서 농도에 따른 흡착량을 살펴보면, 농도가 4wt%에서 20wt%로 증가함에 따라, 흡착량 또한, 5.6 × 10⁻²g에서 6.2 × 10⁻²g으로 점차 증가하는 경향을 볼 수 있다.

농도 및 온도에 따라 formic acid의 흡착량이 증가하는 원인은, 온도가 증가할 수록 formic acid의 물질전달 속도가 증가하기 때문이며, 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 이유 또한 온도 증가의 경우와 마찬가지로, formic acid의 물분율이 증가할 수록 물질전달 속도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다[12].

그리고, 12wt%에서 제조된 PbTiO₃ powder(0.3 μm)의 경우 7.69 × 10⁻²g에서 14.6 × 10⁻²g의 흡착량을 보이고 있는 반면, Aldrich사의 PbTiO₃ powder(5 μm)는 5.9 × 10⁻²g에서 11.6 × 10⁻²g의 흡착량을 보이고 있어 제조된 PbTiO₃ powder가 더 많이 흡착함을 볼 수 있다.

Fig. 8은 12wt%에서 온도에 따른 농도감소 비교 곡선을 나타내고 있는데, Aldrich사의 PbTiO₃

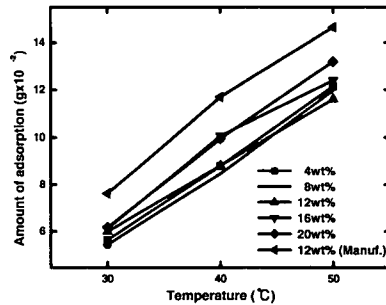


Fig. 7. Amount of adsorbed formic acid as a function of temperature

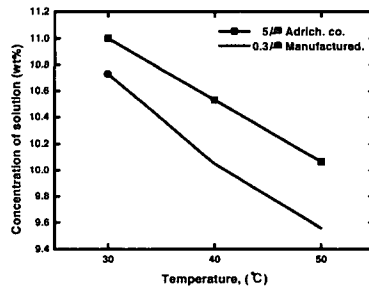


Fig. 8. Concentration of formic acid as a function of temperature in solution (12wt% formic acid)

powder(5 μ m)는 11wt%에서 10wt%까지 감소하고 있으며, 제조된 PbTiO₃ powder(0.3 μ m)는 10.7wt%에서 9.5wt%로 농도가 감소하고 있다. 이것은 입자크기가 작은 제조된 PbTiO₃ powder가 더 넓은 표면적을 가지고 있어, 더 큰 감소를 보이며, 온도가 증가할수록 PbTiO₃ powder에 흡착되는 formic acid의 양이 증가하기 때문에, 온도가 증가함에 따라 농도는 감소하는 경향을 보이게 된다.

(3) Acetic acid 및 Formic acid의 흡착량 비교

12wt%의 농도에서 Aldrich사의 PbTiO₃ powder에 흡착하는 formic acid 및 acetic acid의 온도에 따른 흡착량을 Fig. 9에 나타내었다.

Formic acid의 경우 온도가 증가함에 따라, 5.9 × 10⁻²g에서 11.6 × 10⁻²g의 흡착량을 보이고 있으며, acetic acid는 1.8 × 10⁻²g에서 4.2 × 10⁻²g의 흡착량을 보이고 있다.

Acetic acid에 비해 formic acid의 흡착량이 약 2.5배정도 더 많은 경향을 보이고 있는데 이는 formic acid가 acetic acid에 비해 분자크기가 더 작으므로, 단위 면적당 흡착하는 양이 상대적으로 많기 때문이다.

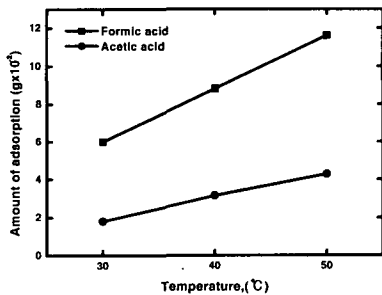


Fig. 9. Amount of adsorbed Organic acid as a function of temperature (12wt% Organic acid solution)

5. 결론

본 연구에서는 졸겔법을 이용한 PbTiO₃ powder의 제조시 졸용액의 희석비 및 촉매, 소결 온도, 소결 시간등의 공정변수가 입자크기 및 결정화도에 미치는 영향에 대해 알 수 있었다.

또한, 유기산에 대한 흡착 실험을 진행한 결과 온도 및 농도에 따른 흡착거동을 확인 할 수 있었으며, 제조된 PbTiO₃ powder의 입자크기를 나노크기로 제어함으로써, acetic acid의 경우 약 1.5배, formic acid는 1.2배의 흡착성능을 향상시킬 수 있

었다. 그리고, 분자크기가 상대적으로 작은 formic acid가 acetic acid에 비해 약 2.5배 더 많은 양이 흡착됨을 알 수 있었다.

이러한 졸겔법에 의해 제조된 PbTiO₃ powder의 유기산 흡착특성은 폐수중의 유기산 제거 등의 환경기술에 응용이 가능할 것으로 보여진다.

참 고 문 헌

- [1] K. Iijima, "Dielectric and Pyroelectric Properties of PbTiO₃ Thin Films", *Japan Journal of Applied Physics*, 24, 482, 1985.
- [2] Jeon-Kook Lee, "Microstructural and Crystallizational Aspects of Sol Gel Spin Coated Lead titanate Thin Films on a Silicon Substrate", 한국과학기술원 박사학위논문, 1990
- [3] D. Bersani, P. P. Lottici, "Crystallization Processes from amorphous PbTiO₃ powders prepared by the sol-gel method", *Jurnal of Non-Crystalline solids*, p490~493, 1995
- [4] Keigo Hirakata, W. E. Rhine, M. J. Cima, "Organic Acid Adsorption on Lead Titanate Surfaces", *Communications of American Ceramic Society*, p2563~2565, 1995
- [5] J. D. McKenzie, "Applications of Sol-Gel processing" in *"Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites"* John Wiley and Sons, NY,1984
- [6] W. H. Park, "Sol-Gel Thin Film Coating Process", *Ceramist*, p22~27, 2000
- [7] S. D. Ramamurthi and D. A. Payne, "Structural Investigations of Prehydrolyzed Precursors Used in the Sol-Gel Processing of Lead Titanate", *Journal of America Ceramic Society*, 70 (10), c295, 1987
- [8] C.J. Brinker & G.W. Scherer, "Sol, Gel, Glass : I, Gelation and Gel structure" *J. Noncryst. Solids*, 70, 301, 1985
- [9] S.U. Kim, "Fabrication of Undoped PbTiO₃ Ceramics via Sol-Gel Processing" *J. Kor. Ceramic Society*, p211~215, 1992
- [10] S.U. Kim, "Preparation of Undoped Lead Titanate Ceramics via Sol-Gel Processing" *J. Am. Ceramic Society*, 82, p289~296, 1999
- [11] Pradeep P. Phule and Subhash h. Risbud "sol-gel synthesis and characterization of BaTi₄O₉ and BaTiO₃ Powder" in "Better ceramics through Chemistry III", *Materials Research Society*, p275~280, 1988
- [12] C. J. Geankoplis, "Transport processes and unit operations", 3rd edition, Prentice-hall international inc., 1995.