

Glycothermal법을 이용한 나노 사이즈 BaTiO₃ 분말의 제조

김병규 · 임대영[†] · 노준석* · 조승범*

배재대학교 재료공학과

*LG 화학기술연구원 신소재연구소

(2002년 4월 3일 접수; 2002년 6월 24일 승인)

Preparation of Nano-size BaTiO₃ Powders Using Glycothermal Method

Byoung-Kyu Kim, Dae-Young Lim[†], Jun-Seok No* and Seung-Beom Cho*

Department of Materials Engineering, Paichai University, Daejeon 302-735, Korea

*Advanced Materials Research Institute, Research Park, LG Chemical Ltd., Daejeon 305-380, Korea

(Received April 3, 2002; Accepted June 24, 2002)

초 록

본 연구에서는 TiCl₄를 가수분해 시켜 제조한 비정질의 titanium hydrous gel과 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 출발물질로 사용하였으며, 반응용매로써 1,4-butanediol과 distilled water를 이용하여 나노 사이즈 BaTiO₃ 분말을 제조하였다. 용매로써 사용된 1,4-butanediol과 distilled water의 부피비에 따라 입자의 크기를 조절할 수 있으며, 습식화학법의 단점이었던 분말의 응집을 최소화 시킬 수 있다. 그리고 220°C의 비교적 낮은 반응온도에서 분산성이 우수하고, 입도분포가 좁은 약 50~200 nm의 barium titanate 나노 분말을 제조하였다.

ABSTRACT

Barium Titanate(BaTiO₃) nanoparticles were prepared at 220°C through glycothermal process by using barium hydroxide and amorphous titanium hydrous gel as precursor and 1,4-butanediol and distilled water as solvent. It is demonstrated that the size of BaTiO₃ particles can be controlled by reaction conditions such as various content of 1,4-butanediol/distilled water volume ratio. This processing method can fabricate BaTiO₃ powders, which have a narrow distribution and exhibit good dispersion. The particle size of BaTiO₃ powders obtained by glycothermal process were about 50 nm to 200 nm on the condition that reaction temperature was 220°C and holding time was 24 h.

Key words : Nanosize, Glycothermal process, Barium titanate, 1,4-butanediol

1. 서 론

고상법의 단점을 해결하기 위하여 금속 알콕사이드를 출발물질로 하는 졸-겔법과 금속염을 출발물질로 하는 침전법, 수열합성법등의 액상법에 의한 분말의 제조에 대한 연구가 이루어지고 있다.

이 중 졸-겔법에 의한 단분산 구형 분말의 제조에 대한 연구가 가장 활발히 진행되어 왔으나, 제조된 분말의 특성은 반응조건에 매우 민감하여 종종 재현성을 가지기가 어렵다고 알려져 있으며,^{1,3)} 금속염을 출발물질로 하는 침전법은 값싼 출발물질로부터 간단한 방법으로 원하는 순도와 화학 양론성을 갖는 분말을 제조할 수 있지만, 금속염의 반응성이 매우 크기 때문에 단분산 구형의 분

말을 제조하기 위해서는 아주 낮은 농도와 긴 반응시간이 요구된다.^{4,6)}

졸-겔법과 침전법은 단성분계 분말의 제조 시 몇몇 제약을 가지고 있을 뿐만 아니라, 이들 방법에 의하여 다성분계 분말을 제조하는 경우에는 또 다른 문제점이 존재하게 된다. 다성분계 분말을 제조하기 위해서는 서로 다른 출발물질이 함께 반응에 참여하게 되는데, 이들의 서로 다른 화학적 반응성은 균일한 화학적, 물리적 성질을 가지는 다성분계 분말의 제조를 상당히 어렵게 한다.

반면, 수열합성법은 미세하고, 고순도의 물리적, 화학적 특성이 균일한 단성분 및 복합계 분말의 제조가 용이하다고 알려져 있다.^{7,8)} 따라서 최근 상업용으로 우수한 특성이 요구되는 전자부품의 원료로는 수열합성법에 의하여 제조된 분말들이 사용되고 있다.

이러한 수열합성법을 이용하여 많은 연구자들이 다양한 전구체를 이용하여 BaTiO₃ 분말의 합성에 대하여 연구하였다.

[†]Corresponding author : Dae-Young Lim

E-mail : dylim@mail.pcu.ac.kr

Tel : +82-42-520-5392 Fax : +82-42-520-5390

Lu등⁹⁾의 연구에서는 TiCl₂-BaCl₂-KOH system으로 77.8 ± 23.5 nm의 BaTiO₃ 분말을 제조하였으며, Kutty등^{10,11)}의 연구에서 85°C의 온도와 15~65 MPa의 압력에서 초미립 BaTiO₃ 분말을 합성하였다.

이러한 수열반응의 개념을 글리콜(glycol)과 같은 유기 용매를 사용하여 확장한 것이 glycothermal 합성법이다. Glycothermal 합성 방법의 장점은 합성온도와 압력을 낮출 수 있으며, 합성된 분말의 응집을 최소화 시키며, 합성분말의 입자모양과 크기를 제어하기 쉽다. 최근에 이러한 glycothermal 합성법을 이용하여 다양한 세라믹분말합성에 대한 연구가 보고되고 있다.¹²⁻²²⁾

본 연구에서는 glycothermal법을 이용하여 나노 사이즈 BaTiO₃ 분말을 제조하는 것을 목적으로 하며, BaTiO₃ 분말의 합성을 위한 새로운 습식화합반응 경로는 1,4-butanediol을 사용하여 개발하였다.

2. 실험방법

2.1. Titanium Hydrous Gel의 제조

Titanium의 공급원으로 사용된 비정질의 titanium hydroxide gel을 제조하기 위하여 사염화티타늄 용액을 사용하였다. 사염화티타늄 원액에 증류수를 열린 얼음 또는 얼음물을 첨가하여 노란색의 침전물을 포함한 용액을 생성시키고, 생성된 노란색의 침전물에 증류수를 다시 첨가하여 맑고 투명하며, 실온에서 안정한 2M의 TiOCl₂ 수용액을 제조하였다.

제조된 2M TiOCl₂ 수용액에 NH₄OH 용액을 첨가하여서 60°C의 온도로 승온 유지시켜 가수분해 반응을 일으켰다. 가수분해반응이 종료된 후 침전된 침전체인 비정질의 titanium hydrous gel 사이에 존재하는 Cl⁻ 이온들을 완전히 제거하기 위하여 증류수로 충분히 세척한 후 60°C의 건조기에서 24시간 건조 시켰다.

2.2. Glycothermal 합성

Fig. 1과 같이 비정질의 titanium hydrous gel과 Ba(OH)₂·8H₂O를 반응용매로 사용된 1,4-butanediol, distilled water와 혼합하고, 테프론으로 라이닝 된 수열합성용 반응기를 사용하여 glycothermal 반응을 실시하였다.

Glycothermal 반응은 60°C에서 12시간 건조된 titanium hydrous gel과 건조전의 titanium hydrous gel를 사용하여 두 가지 형태로 실시하였다.

반응이 완료된 분말은 distilled water로 원심분리기를 이용하여 4회 세척하였고, 세척된 분말들은 60°C의 건조기에서 48시간 건조시켜 분말을 제조하였다. 제조된 분말의 특성은 다음과 같이 측정하였다.

분말의 형태는 JEOL사의 JSM-6340F Field Emission Scanning Electron Microscope(FESEM)에 의하여 관찰하였

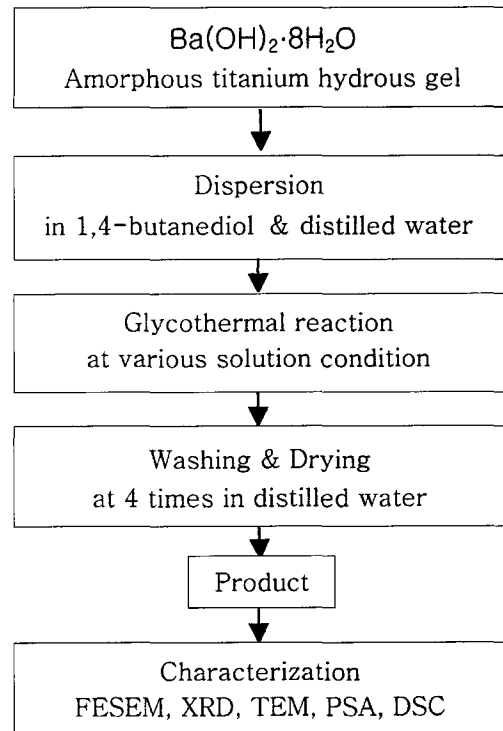


Fig. 1. Experiment procedure for glycothermal process.

고, 분말의 결정상을 살펴보기 위하여 Shimadzu사의 XRD-D1w의 X-선 회절장치(X-Ray Diffraction, XRD)를 사용하였다.

입도분포는 미국 Nicomp사의 380ZLS를 이용하여 측정하였으며, 열 분석은 실온에서 200°C까지 미국 Thermal Analysis사의 DSC 2510으로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 2는 건조된 titanium hydrous gel과 Ba(OH)₂·8H₂O를 사용하여 제조한 분말의 XRD 분석 결과와 SEM 미세 사진이다.

비정질의 titanium hydrous gel은 건조과정중에 심한 응집이 일어난다. 이러한 응집은 최종 분말인 BaTiO₃에 영향을 미쳐 SEM 사진에서 보듯이 합성된 분말이 심한 응집을 보인다. 비정질의 titanium hydrous gel의 물에 대한 용해도가 Ba(OH)₂·8H₂O에 비해 매우 낮기 때문에²³⁾ 합성 전 비정질 titanium hydrous gel의 응집을 제어하는 것이 잘 분산된 BaTiO₃ 분말을 합성하기 위한 필요 조건임을 알 수 있다. 또한 상대적으로 용해도가 높은 Ba²⁺ 이온이 물에 용해되어 있는 CO₂와 반응하여 BaCO₃가 형성되는데 응집된 titanium hydrous gel를 사용하였을 경우에 비표면적의 감소로 Ba²⁺ 이온이 CO₂와 반응할 수 있는 가능성이 높아져서 SEM사진에서 보듯이 BaCO₃의 결정

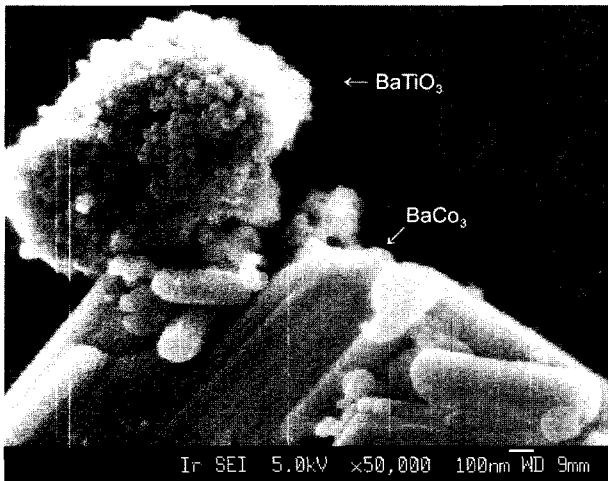
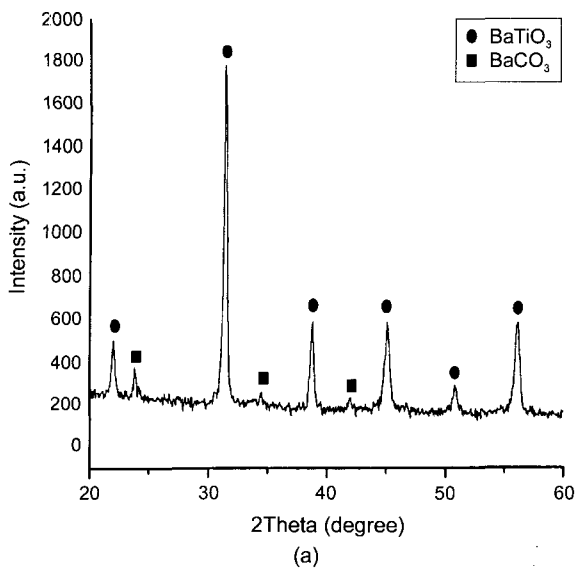


Fig. 2. XRD pattern and SEM micrograph of obtained powders by glycothermal process with dried amorphous titanium hydroxide at 220°C for 24 h.

성장이 일어남을 알 수 있다.

이러한 최종분말의 응집을 최소화하고자 이후의 실험에서는 합성된 비정질의 titanium hydrous gel를 물에 제

분산시켜 BaTiO₃ 분말을 제조하였다.

본 연구에서 사용된 혼합용매의 양은 80 ml로 고정하였으며, 고정된 반응용매의 양에서 1,4-butanediol과 distilled water의 혼합부피 비를 변화시켜 220°C의 반응온도에서 24시간동안 반응을 행하여 BaTiO₃ 분말을 제조하였다. Table 1에 각각의 혼합비에 따라 제조된 BaTiO₃ 분말의 분석결과를 나타내었다. XRD 분석결과에서 모든 sample에서 BaTiO₃ 상이 형성되었으며, 1,4-butanediol의 부피비가 1/7의 경우인 Sample BT-1에서 BaTiO₃상과 함께 BaCO₃상이 형성되었다.

반응물의 농도와 pH에 따른 barium titanate 시스템의 상평형도를 보면, 본 연구에서 사용된 barium hydroxide의 양이 0.01252 mol일 때의 안정된 상은 BaCO₃ 또는 BaCO₃+BaTiO₃이다.²³⁾ 그러나, 이 시스템은 사용된 용매가 수용액일 때를 가정으로 한 수열 시스템에서 한정된다는 것을 고려하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 1,4-butanediol/distilled water의 비가 1/7의 경우에 물이 주용매로 사용되어 물에 녹아있는 CO₂가 상대적으로 많으며, 적은 양의 1,4-butanediol이 반응에 관여하므로 수열시스템에서 안정된 상인 BaTiO₃상과 BaCO₃상이 형성된 것으로 사료된다.

그러나, distilled water의 양보다 1,4-butanediol의 양이 상대적으로 많아질수록, 상대적으로 물에 녹아있는 CO₂의 양이 감소하며 반응기구조도 수열시스템에서 glycolthermal 시스템으로 전환되어 같은 농도의 barium hydroxide가 사용된 1,4-butanediol/distilled water의 비 1/7 이외에서는 모두 순수한 BaTiO₃ 상이 형성된 것으로 사료된다.

또한, 수열합성된 BaTiO₃가 실온에서 cubic상으로 안정화되기 위한 임계크기에 대하여 많은 연구가 이루어졌다. Begg등²⁴⁾의 논문에서는 190 nm, Uchino등²⁵⁾의 논문에서는 120 nm, Hsiang등²⁶⁾의 논문에서는 30 nm가 cubic상의 임계 크기로 연구되어졌다.

Fig. 3의 2θ=43°에서 47°의 XRD pattern을 보면 tetragonal상을 나타내는 (200)에서 (002)의 분열이 관찰되지만, DSC 분석결과에서 tetragonal에서 cubic상으로 전이되는 온도인 130°C에서 아무런 peak도 관찰되지 않았다.

Table 1. Characterization of BaTiO₃ Powders Synthesized by Glycothermal Method

Sample name	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (h)	1,4-butanediol/distilled water volume ratio	Phase by X-ray diffraction	Particle Size by SEM (nm)
BT-1	220	24	1/7	BaTiO ₃ +BaCO ₃	Typically 200-250
BT-2			2/6	Pure BaTiO ₃	150-200
BT-3			3/5	Pure BaTiO ₃	100-150
BT-4			5/3	Pure BaTiO ₃	80-100
BT-5			6/2	Pure BaTiO ₃	40-50
BT-6			8/0	Pure BaTiO ₃	10-20

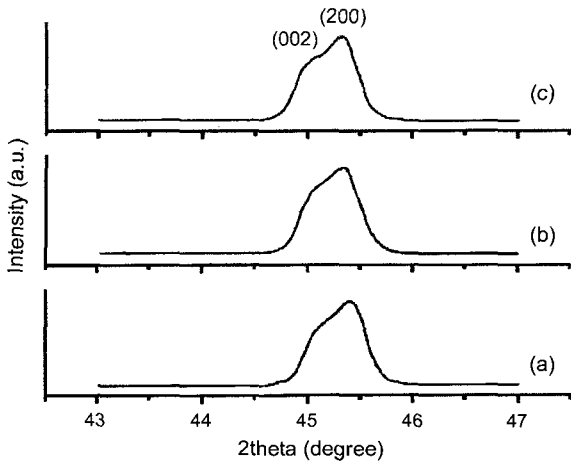


Fig. 3. XRD patterns of (200), (002) reflection from obtained powders by glyothermal process; (a) BT 3, (b) BT 4, (c) BT 5.

따라서, 본 연구에서 제조된 BaTiO₃ 분말은 약간의 tetragonal상을 포함한 cubic상으로 안정화된 것으로 사료된다.

Table 1에서 1,4-butanediol의 함량이 distilled water의 양보다 상대적으로 증가할수록 입자의 크기는 약 200-250 nm에서 10-20 nm의 크기로 감소하였고, Fig. 4에 SEM 미세사진을 나타내었다.

일반적으로 1,4-butanediol과 같은 유기용매에서 Ba²⁺ 이온의 용해도는 물에 비해 상대적으로 매우 낮아서 무시

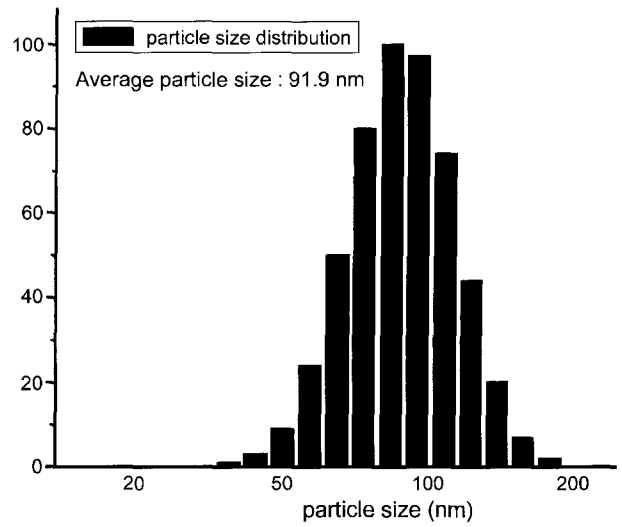


Fig. 5. Particle size distribution of typical BaTiO₃ powders (BT-4) synthesized by glyothermal process.

할 수 있다. 따라서 1,4-butanediol의 함량이 증가할수록, 상대적으로 감소된 distilled water의 양으로 인한 상대적 인 Ba²⁺ 용해도가 증가하고, 물에 대한 titanium 화합물 낮은 용해도와 BaTiO₃의 높은 과포화도비²³⁾ 의해 같은 반응시간동안 핵성장보다 핵생성이 더 일어나게 된다. 따라서 1,4-butanediol의 함량이 상대적으로 많아질수록 많은 핵생성으로 인하여 입자의 크기가 작아진 것으로 사료된다.

Fig. 5는 BT-4 sample의 입도분포를 나타낸 그래프이다.

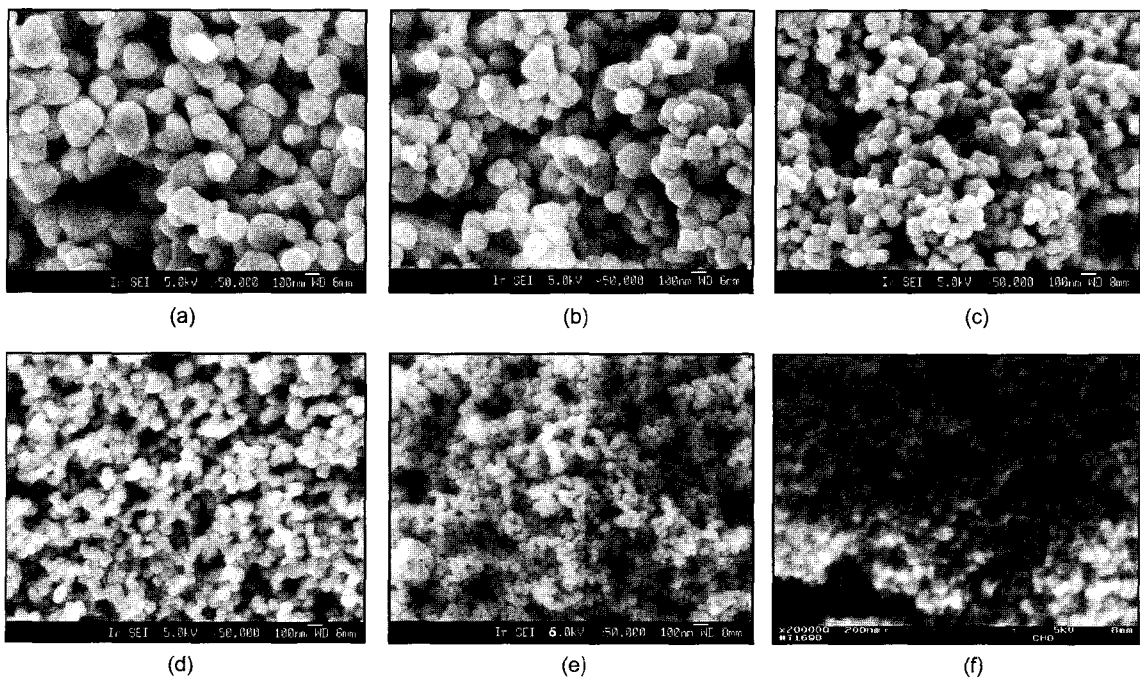


Fig. 4. SEM micrographs of obtained powders by glyothermal process; (a) BT-1, (b) BT-2, (c) BT-3, (d) BT-4, (e) BT-5, (f) BT-6.

이때의 평균입자크기는 134.1 nm이며 매우 좁은 입도분포를 보이고 있다. 또한, SEM 미세사진에서 관찰한 입자크기와 유사한 평균입자크기를 보이고 있는 것으로 보아 glycothermal 반응의 주용매로써 사용된 1,4-butanediol이 수용액 중에 나노 BaTiO₃ 분말 표면의 수화에 의한 입자들 사이의 hydrogen bonding을 방지하여 나노 BaTiO₃ 분말의 응집을 최소화한 것으로 사료되며, 특별히 분산제를 사용하지 않아도 습식화학법의 단점이었던 응집을 최소화시켜, 분산성이 우수한 분말이 제조되었다.

지금까지 발표된 BaTiO₃에 관한 반응기구에 관한 논문을 살펴보면 hydrothermal process와 이와 유사한 반응 process의 메커니즘들은 모두 일반적인 핵생성-성장과정을 바탕으로 하는 *in-situ* transformation 혹은 dissolution-precipitation로 설명되어질 수 있다.^{23,27-30)}

수열상태에서 입자들을 형성시키는 핵 형성과 성장 메커니즘은 고상의 전구체상의 용해 또는 상변태, 용액안에서 용해 가능한 종들의 용해, 고-액 경계면에서의 흡착 그리고 격자에서 용질의 결합에 의한 표면반응을 포함하고 있다.^{30,31)}

대부분의 산화물들은 용해될 수 있는 전구체가 드물다. 따라서, 매우 높은 pH를 제외하고는 수산화물 전구체 또는 수산화물형태의 중간상들은 무수산화물로 결정화되기에 앞서 현탁액으로써 존재하게 된다. 이러한 상황에서 무수산화물로 결정화되기 위해선 dissolution-precipitation 또는 *in-situ* transformation의 두 가지 경로가 있다. 무수산화물이 만약 *in-situ* transformation에 의한 결정화가 유리한 조건이라면 전구체 입자의 모체사이에서 결정화될 것이다. 만약 조건이 dissolution-precipitation에 유리하다면, 입자의 형성은 침전 이온들을 공급하기 위한 활성화된 전구체 입자들과 함께 bulk 용액 내에서 일어날 것이다. 그러므로, 두가지 동력학적 경로의 주요한 차이점은 이온들의 mean free path이다. Dissolution-precipitation인 경우 침전 이온들이 큰 mean free path을 가지고 있는 반면에 *in-situ* transformation 경우에는 이온들이 매우 작은 mean free path을 가진다. 또한, 고-액 경계면에서 이동은 확산 계면층을 통한 분자 확산에 제한된다.

이러한 핵형성 및 성장기구를 포함해서 용액중에서 형성된 결정질의 금속산화물의 특성은 과포화도에 크게 의

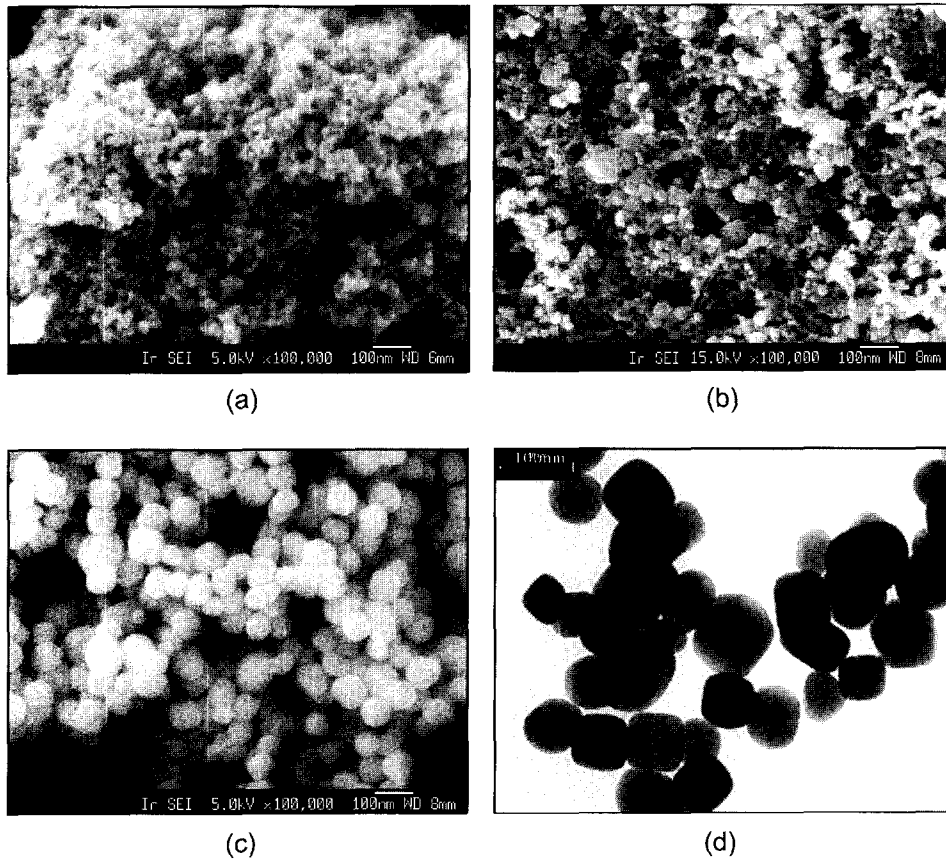


Fig. 6. SEM images of (a) amorphous titanium hydroxide gel (b) BaTiO₃ powders by glycothermal process at 220°C for 5 min, (c) BaTiO₃ powders by glycothermal process at 220°C for 24 h and (d) TEM bright field image of BaTiO₃ powders by glycothermal process at 220°C for 24 h.

존하며, 수열조건하에서 결정질의 금속산화물 침전의 구동력인 과포화도는 온도와 용액중 pH를 변화시킴에 의해 조절할 수 있다.

결론적으로 용매는 그것의 점도, 밀도, 확산도(diffusivity)와 같은 특성을 통하여 결정 성장에 영향을 미친다.^{31,32)} 그러므로, 결과적인 결정 입자들의 상과 형태까지도 1,4-butanediol의 화학적 성질에 의해 상당히 영향을 미칠 수 있다.

반응기구를 설명하기 위해서는 전구체와 합성된 입자들의 자세한 결정구조와 동역학적 경로에 대한 연구가 필요하다.

Glycothermal조건에서 BaTiO₃ 분말합성에 관한 반응기구는 세가지 형상적인 입자 특징들을 설명할 수 있어야 한다. 첫째, 전구체인 비정질의 titanium hydrous gel과 cube모양의 BaTiO₃ 입자간의 형상간의 유사성이 없다. 둘째, 합성된 BaTiO₃ 분말이 좁은 입도분포를 보인다. 셋째, 합성된 BaTiO₃ 입자가 단결정의 특징을 보인다.

비정질의 titanium hydrous gel은 Fig. 6(a)와 같이 매우 미립이며, 다공성의 네트워크 구조를 가지고 있으며, 매우 큰비표면적($\approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$)을 갖고 있다. 이러한 다공성의 네트워크 구조를 통한 Ba²⁺ 용질 종들의 이동은 새롭게 생성된 BaTiO₃ 생성층을 통한 bulk 확산과 대조적으로 매우 빠르게 일어난다. 이와 같이 생각할 수 있는 이유는, titanium 종들과 관계된 Ba²⁺ 이온들의 상대적으로 높은 용해도에 기인하며, Ba²⁺ 종들은 반응동안 다공성의 titanium hydrous gel의 전체 표면에 흡착되는 것이 가능하다.

최초 겔의 표면에 흡착된 Ba²⁺ 종들은 겔과 결합하게 되며, 이것은 강하게 cross-linked titanium hydrous gel의 Ti-O-Ti 결합을 파괴시키며 gel의 dehydration에 의한 재배열을 야기시킨다. 이러한 상태에서, Ba²⁺ 종들과 함께 다공질의 titanium hydrous gel은 1,4-butanediol 용액에서 나노 결정질의 BaTiO₃로 상 변태되며, 비정질의 titanium hydrous gel과 Ba²⁺ 종들의 반응은 국부적인 상계면 화학반응(local phase boundary chemical reaction)에 의해 제한된다.²⁹⁾ 국부적인 핵 생성과 최초의 성장은 핵들의 격자와 Ba²⁺ 결합에 의한 것으로 사료된다. 그러므로, 이러한 국부적인 상계면 화학반응에 의한 핵 형성과정은 작은 mean free path에 의해 *in-situ* transformation 반응기구가 우세하리라고 사료된다.

Fig. 6(b)는 1,4-butanediol에서의 다공질의 titanium hydroxide의 내부로 Ba²⁺ 이온들의 확산, 결합 그리고 상 변태에 의한 BaTiO₃의 생성을 알아보기 위하여 220°C의 반응온도에서 5분 유지시킨 후 25°C로 쿨링(quenching)시켜 제조된 분말의 SEM 미세사진이다. 비정질의 titanium hydrous gel과 50 nm 이하의 BaTiO₃ 분말들이 보이고 있다. Fig. 6(c)는 다공질의 titanium hydrous gel이 BaTiO₃로 완전히 상 변태된 것을 보여주고 있다. 이때, 최초 생

성된 50 nm 이하의 BaTiO₃ 입자들은 24시간의 반응시간 동안 약 100 nm의 입자들로 성장하였으며, 매우 좁은 입도분포를 보여준다. 또한, Fig. 6(d)의 TEM 사진에서 보듯이 Fig. 6(c) 분말은 cube 또는 구형의 형태를 보이는 완전한 단결정의 특징을 가지고 있다. 이러한 입자들을 합성하기위해선 핵 생성과 핵 성장단계가 분리되어 있어야 한다.³³⁻³⁶⁾ 그러므로, 이러한 BaTiO₃ 입자의 좁은 입도분포와 단결정특징은 국부적인 상계면 화학반응에 의한 핵 생성후 dissolution-precipitation 기구에 의한 성장이 우세함을 추론 할 수 있다.

결론적으로 XRD, FESEM, TEM의 결과로부터, glycothermal 조건에서 나노 사이즈 BaTiO₃ 입자형성은 두 반응기구(*in-situ* transformation과 dissolution-precipitation)가 서로 결합하고 있다고 사료된다.

4. 결 론

현재까지 시도되지 않았던 2가의 알코올인 1,4-butanediol을 사용하여 nano-sized BaTiO₃ 분말의 새로운 합성공정을 확립하였다.

반응용매로써 사용된 1,4-butanediol과 distilled water의 부피비에서 1,4-butanediol의 함량이 distilled water 보다 상대적으로 증가할수록 제조된 BaTiO₃ 분말입자의 크기는 약 200 nm에서 20 nm로 감소하였으며, 1,4-butanediol과 distilled water의 반응부피비 10/70에서는 가 불순물로서 BaCO₃가 형성되었으나, 그 이외의 부피비에서는 모두 안정적으로 순수한 BaTiO₃가 형성되었다.

현재까지 습식화학법의 단점이었던 응집을 1,4-butanediol을 사용하여 최소화 시키고 분산성, 균일성이 향상된 나노 사이즈의 BaTiO₃ 분말을 제조하였다.

BaTiO₃의 생성과 성장기구는 상대적으로 용해도가 높은 Ba²⁺ 이온이 비정질의 titanium hydrous 겔의 표면에 흡착되어 Ti-O-Ti 결합을 파괴시키면서 BaTiO₃로 상 변태되는 국부적인 상계면 화학반응에 관련된 *in-situ* transformation기구와 좁은 입도분포와 단결정을 특징으로 하는 dissolution-precipitation기구가 서로 결합하고 있다고 사료된다.

감사의 글

이 논문의 일부는 2001년 산학연 컨소시엄 사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. H. Jean and T. A. Ring, "Processing Monosized TiO₂ Powders Generated with HPC Dispersant," *J. Am. Ceram.*

- Bull.*, **65** 1574-77 (1986).
2. J. H. Jean and T. A. Ring, "Effect of a Sterically Stabilizing Surfactant on the Nucleation, Growth and Agglomeration of Monosized Ceramic Powders," *Colloids Surf.*, **29** 273-91 (1988).
 3. L. H. Edelson and A. A. Glaeser, "Role of Particles Substructure in the Sintering of Monosized Titania," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** 215-35 (1988).
 4. E. Matigevic, "Preparation and Properties of Monodispersed Colloidal Metal Hydrous Oxides," *Pure Appl. Chem.*, **50** 1193-210 (1978).
 5. M. D. Sacks, T. Y. Tseng and S. Y. Lee, "Thermal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminium Sulfate," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** [2] 310-09 (1984).
 6. D. Sorddet and M. Akinc, "Preparation of Spherical, Monosized Y_2O_3 Precursor Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, **122** [1] 47-59 (1988).
 7. W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powder," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** [10] 1673-78 (1988).
 8. W. J. Dawson and S. L. Swartz, "Process for Producing Submicron Ceramic Powders of Perovskite Compounds with Controlled stoichio-metric an Particle Size," U.S. Pat. No. 5112433, May 12 (1992).
 9. S. W. LU, B. I. Lee, Z. L. Wang and W. D. Samuels, "Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of $BaTiO_3$ Nanocrystals," *J. Cry. Growth*, **219** 269-76 (2000).
 10. T. R. N. Kutty and R. Balachandran, *Mater. Res. Bull.*, **19** 147 (1985).
 11. R. Vivekanadan, S. Philip and T. R. N. Kutty, *Mater. Res. Bull.*, **22** 99 (1987).
 12. D. M. Bibby and M. P. Dale, "Synthesis of Silica-sodalite from Non-aqueous System," *Nature* (London), **317** [12] 157-58 (1985).
 13. F. Fievet, M. Figlarz and J. P. Lagier, "Preparation of Controlled Size Metal Powder in the Micronic and Submicronic Range: A New Process from Polyol Solutions," *Solid State Ionics*, **32/33** 198-205 (1989).
 14. M. Inoue, Y. Kondo and T. Inui, "An Ethylene Glycol Derivative of Boehmite," *Inorg., Chem.*, **27** [2] 215-21 (1988).
 15. M. Inoue, H. Tanino, Y. Kondo and T. Inui, "Formation of Microcrystalline α -Alumina by Glycothermal Treatment of Gibbsite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [2] 352-53 (1989).
 16. M. Inoue, H. Kominami and T. Inui, "Thermal Reaction of Aluminum Alkoxide in Glycols," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [4] 1100-102 (1990).
 17. M. Inoue, H. Otsu, H. Kominami and T. Inui, "Synthesis Yttrium Aluminum Garnet by the Glycothermal Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [6] 1452-54 (1991).
 18. S. B. Cho, S. Venigalla and J. H. Adair, "Morphological Control of α - Al_2O_3 in 1,4-Butanediol Solution," pp. 139-50 in Ceramic Transaction, Vol. 54, *Science, Technology, and Applications of Colloidal Suspensions*, Ed. by J. H. Adair, J. A. Casey, C. A. Randall and S. Venigalla, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1995.
 19. S. B. Cho, S. Venigalla and J. H. Adair, "Morphological Forms of α -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [1] 88-96 (1996).
 20. N. E. Bell, S. B. Cho and J. H. Adair, "Size and Shape Control of α -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by α -Alumina and \square -Hematite Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [6] 1411-20 (1998).
 21. N. E. Bell, S. B. Cho and J. H. Adair, "Glycothermal Synthesis of Alpha Aluminum Oxide," pp. 120-133 in the American Chemical Society Symposium *High Temperature Synthesis of Materials Chapter XX*, 1998.
 22. D. S. Bae, K. S. Han, S. B. Cho and S. H. Choi, "Synthesis and Characterization of the Ultrafine $ZnFe_2O_4$ Powder by Glycothermal," *J. Kor. Association of Crystal Growth*, **7** [1] 167-73 (1997).
 23. J. O. Eckert Jr., C. C. Hung-Housten, B. L. Gersten, M. M. Lencka and R. E. Riman, "Kinetic and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [11] 2929-39 (1996).
 24. B. D. Begg, E. R. Vance and J. Nowotny, "Effect of Particle Size on the Room-temperature Crystal Structure of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] 3186-92 (1994).
 25. K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, "Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [8] 1555-58 (1989).
 26. H. I. Hsiang and F. S. Yen, "Effect of Crystallite Size on the Ferroelectric Domain Growth of Ultrafine $BaTiO_3$ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [4] 1053-60 (1996).
 27. W. Hertl, "Kinetic of Barium Titanate Synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** 879-83 (1988).
 28. R. Vivekanandan and T. R. N. Kutty, "Characterization of Barium Titanate Fine Powders Formed from Hydrothermal Crystallization," *Powder Technol.*, **57** 181-92 (1989).
 29. P. Padmini and T. R. N. Kutty, "Wet Chemical Syntheses of Ultrafine Multi-component Ceramic Powders Through Gel to Crystalline Conversion," *J. Mater. Chem.*, **4** 1875-81 (1994).
 30. P. Pascal, C. Christian, V. Jean, L. Anne and T. Bernard, "Evidence of a Dissolution-precipitation Mechanism in Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate Powders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** 973-77 (1999).
 31. J. Estrin, *Handbook of Industrial Crystallization*, Edited by A. S. Myerson, pp 131, Butterworth-heinemann Boston, MA, 1993.
 32. A. D. Randolph and M. A. Larson, *Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*, pp. 109, Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1988.
 33. J. T. G. Overbeek, "Monodisperse Colloidal Systems, Fascinating and Useful," *Advan. Colloid Interface Sci.*, **15** 251-75 (1982).
 34. T. Sugimoto, "Preparation of Monodispersed Colloidal Particles," *Advan. Colloid Interface Sci.*, **28** 65-108 (1987).
 35. V. K. La Mer and R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 4847-54 (1950).
 36. L. Gordan, M. L. Salutsky and H. H. Willard, *Precipitation from Homogeneous Solution*, Wiley, New York, NY, 1959.