

수열합성법에 의한 BaTiO₃ 분말합성 및 소결체의 제조

이병우[†] · 최경식 · 신동우*

한국해양대학교 기계소재공학부

*경상대학교 세라믹공학과

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 5월 9일 승인)

Preparation and Characterization of Hydrothermal BaTiO₃ Powders and Ceramics

Byeong Woo Lee,[†] Gyoung Sik Choi, and Dong Woo Shin*

Division of Mechanical and Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted May 9, 2003)

초 록

공침전물을 원료로 사용한 수열합성법을 통해 저온에서 미립의 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 출발물질로는 BaCl₂와 TiCl₄의 수용액을 사용하였다. 이들의 혼합용액을 제조한 다음 과산화물 형태의 침전을 얻기 위해 과산화수소수(H₂O₂)를 첨가하였으며 이렇게 준비된 용액을 암모니아수에 적하하여 공침전물을 얻었다. 이 과산화공침전물을 수열합성의 원료로 사용하였으며 반응온도와 시간 및 pH를 달리하면서 합성하였다. pH 13 이상이 요구되어 강염기인 KOH나 NaOH를 사용하는 일반적인 수열합성법과 달리 암모니아수로도 얻을 수 있는 pH 12 이하에서 perovskite BaTiO₃가 합성되었으며, 110°C 이상에서 균일하고 미세한 BaTiO₃ 분말을 합성할 수 있었다. 130°C 이상에서 얻은 분말의 경우 합성시간과 관계없이 일정한 물성을 보여주었다. 이렇게 합성된 분말은 76 m²/g의 높은 비표면적을 보였으며 20 nm 이하의 미세한 일차입자들이 약하게 결합된 응집체를 이루고 있었다. 수열합성분말을 이용하여 1150~1200°C의 온도범위에서 소결한 시편의 소결특성 및 유전 물성을 평가하였다.

ABSTRACT

BaTiO₃ fine powders were synthesized by hydrothermal process from peroxy-coprecipitate precursors. The peroxy-coprecipitates were obtained by addition of the BaCl₂, TiCl₄, and H₂O₂ aqueous solution to an ammonium solution. Hydrothermal reaction was conducted at various reaction temperatures, times and pH ranges. Unlike the conventional hydrothermal synthesis which needs highly alkaline condition over pH 13 with KOH or NaOH, the present method offered well-developed crystalline (perovskite) BaTiO₃ powders synthesized below pH 12 with use of ammonium solution. It was found that the phase-pure fine powders were formed at temperatures as low as 110°C and the properties of the powders synthesized over 130°C were almost same regardless of the reaction time. BET surface area of the prepared powder was as high as 76 m²/g and the calculated particle (particulate) size was below 20 nm. The ultrafine particulates formed weak agglomerates. The microstructure and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics sintered at the temperature range of 1150~1250°C were evaluated.

Key words : Hydrothermal process, BaTiO₃, Powder synthesis, Coprecipitates

1. 서 론

페로브스카이트(ABO₃)형 구조를 가지는 세라믹스는 유전성, 압전성, 전왜성, 초전성, 전기·광학적 물성 등이 뛰어나 여러 전자세라믹스로 응용되고 있다. 이중 BaTiO₃ 세라믹스는 높은 유전율로 인해 세라믹 커패시터(capacitor)로 널리 사용되고 있으며, +3가 및 +5가의 원소를 미량 첨가하여 반도체화 한 PTC (Positive Temperature Coefficient)

소자 또한 그 응용이 늘고 있다.

최근 전자제품이 고성능화, 소형화됨에 따라 이들 전자제품에 사용되는 소자들도 소형화와 집적화 되고 있다. 따라서 세라믹 커패시터의 크기도 소형화 되고 있으며 소형소자에서 높은 물성을 얻기 위해 적층형 커패시터(MLCC) 형태로 제조되어 사용되고 있다. 전 세계적인 MLCC의 시장규모는 급신장하고 있으며 국내 전자세라믹스 산업에서도 중요한 위치를 차지하고 있다. 최근 적층하는 층간 간격을 수백 μm에서 수십 또는 수 μm로 낮추려는 시도들이 널리 행해지고 있으며 이를 위해서는 원료로 사용되는 BaTiO₃ 분말물성이 중요하게 되었다. 즉 이러한 MLCC의 원료로 사용되기 위해서는 원료분말의 물성이

[†]Corresponding author : Byeong Woo Lee

E-mail : bwlee@hhu.ac.kr

Tel : +82-51-410-4356 Fax : +82-51-404-3986

물리화학적으로 균일할 것이 요구되며 특히 분말이 고순도이고, 조성이 균일하며, 입경이 미세하면서 입도분포가 좁고, 구형인 분말이 요구된다.¹⁾

일반적인 $BaTiO_3$ 의 제조는 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 사용한 고상법으로 이루어져 왔는데, 고상법에서는 단일상 형성을 위한 $1000^\circ C$ 에 이르는 고온의 하소온도가 필요하며, 이러한 고온의 하소로 인한 강한 응집을 제거하기 위해 장시간에 걸친 분쇄·혼합과정인 밀링(milling) 또한 필수적이다. 하지만 이렇게 고온에서 합성된 분말들은 밀링과정에서 오염되기 쉬우며, 입자의 크기가 커 반응성이 낮아 소결에도 고온이 요구된다.²⁾ 따라서 고상법에 의한 분말합성에서는 전극과 함께 저온에서 소성해야 되는 MLCC 제조과정에 적합한 분말을 제조하기가 쉽지 않게 된다.

고상합성법의 이러한 단점들을 개선하고 원료분말의 제어를 용이하게 하기 위해 oxalates, hydroxides, citrates 형태의 (공)침전법, 졸-겔법 등의 많은 습식(화학적)합성법들이 개발되어 $BaTiO_3$ 분말제조에 사용되고 있다.²⁻⁶⁾ 습식합성법들은 용액을 통한 혼합을 거침으로써, 고상합성법에선 이를 수 없는 원자 혹은 분자 단위까지의 혼합이 이루어져 상대적으로 균일·균질하면서 미세한 분말을 저온에서 합성할 수 있다. 그러나 이러한 대부분의 습식법에서도 침전물이나 반응생성화합물을 원하는 $BaTiO_3$ 산화물로 합성하기 위해 $500^\circ C$ 이상의 하소온도가 필요하고 응집되기 쉬운 미세한 분말들이 하소를 통해 더욱 강한 응집체를 형성하게 되어 고상법에서와 같은 밀링과정이 필요하게 된다. 따라서 최근엔 미세하면서 응집이 적은 perovskite 결정상 형태의 $BaTiO_3$ 분말을 $300^\circ C$ 이하의 저온에서 합성하고 하소 및 밀링과정이 필요 없는 수열합성법에 의한 분말합성에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 상업적인 대량생산에도 활발히 응용되고 있다.⁷⁻¹¹⁾

이러한 $BaTiO_3$ 의 수열합성법은 주로 Ba와 Ti의 수산화물 혹은 산화물 형태의 원료를 사용하며 pH 13 이상의 합성조건을 만들기 위하여 NaOH 혹은 KOH 강염기를 사용한다. 이때 고압의 열수(hydrothermal) 조건하에서 원료의 용해와 결정상으로서의 석출이 기본적인 합성원리로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 분말합성에 오랜 시간이 필요하며 석출된 결정상은 다각형을 갖기 쉬워 구형분말에 비해 일반적으로 반응성이 떨어지게 된다. 또한 강염기 원료성분인 K^+ 와 Na^+ 양이온들은 아무리 세척을 하여도 미량이 분말에 잔존하게 되며 소결특성 및 소결체의 전기적 물성에도 영향을 주게 된다.^{12,13)}

본 연구에서는 이러한 일반적인 $BaTiO_3$ 의 수열합성법에서 보이는 단점들을 제거하기 위하여 수열합성의 원료로 과산화(수산화)물 형태의 공침전물을 사용함으로써 공침전과 수열합성의 전 과정을 암모니아수(NH_4OH)를 이용할 수 있는 pH 12 이하로 낮추었다. 또한 공침전물을

얻는 과정이 이미 농도가 결정된 용액 대 용액의 혼합이고 이렇게 하여 얻어진 침전물을 그대로 수열합성에 이용함으로써 조성의 조절이 쉽게 이루어진다. 본 연구에서 사용된 공침전물은 원료의 용해와 석출과정이 필요하지 않아 수열합성시 비정질 과산화수산화물 형태에서 perovskite $BaTiO_3$ 로 곧바로 전이하기 때문에 미세한 분말이 공침전물과 같은 구형을 이루며 수열합성의 온도도 상당히 낮고 합성시간 또한 짧으며 양이온 불순물들이 포함되어 있지 않는 등의 많은 장점들을 보이고 있다. 이러한 공침전물의 제조와 이를 원료로 사용한 수열합성법의 과정 및 합성조건에 따른 분말의 물성 등에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

공침전물을 원료로 사용한 수열합성법에 의한 $BaTiO_3$ 분말 및 소결체 제조과정을 Fig. 1에 나타내었다. 과산화공침전을 얻기 위한 과정은 다음과 같다. 출발원료로는 증류수에 용해된 $BaCl_2$ 와 $TiCl_4$ 를 사용하였으며, 농도가 결정된 용액들을 섞고, 과산화물을 형성시키기 위해 Ti의 3 mole 배에 해당하는 과산화수소(H_2O_2)를 넣은 후 혼합용액을 2시간 동안 교반하였다. 이때 출발원료의 Ba:Ti의 비는 예비실험을 거쳐 수열합성 후 분말의 Ba/Ti가 1이 되는 1.65:1로 고정하여 실험하였다. 이때 분말에서의 Ba와 Ti의 비는 유도결합플라즈마(ICP) 분석을 통해 결정하였다. 교반된 혼합용액을 암모니아수(NH_4OH)에 서서히

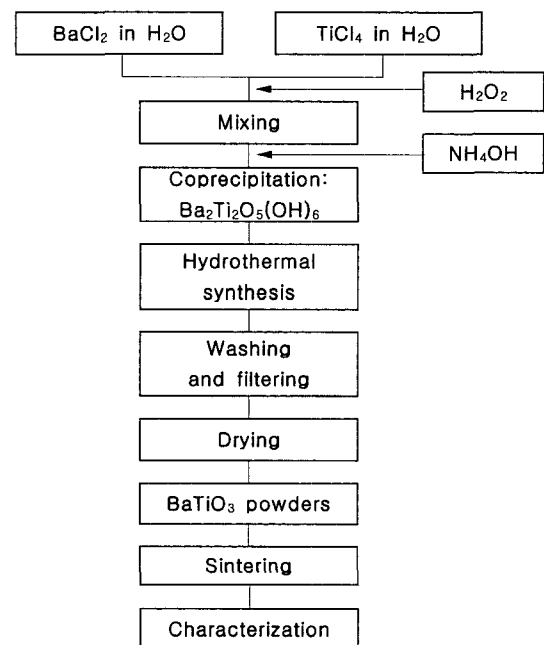


Fig. 1. Flow diagram for the preparation of $BaTiO_3$ by hydrothermal process.

적하여 과산화공침전을 형성시켰으며 침전이 모두 이루어진 후 최종 pH를 9~12로 조정하였다. 이렇게 형성된 공침전물과 용액을 그대로 수열합성의 원료로 사용하였다.

수열합성은 테플론이 코팅된 스테인리스 압력용기(100 ml)를 사용하였으며, 수열합성조건이 BaTiO₃ 분말에 미치는 영향을 알아보기 위해서 수열합성의 온도를 70~130°C로 변화시켜 가면서 실험을 실시하였고, 유지시간은 0~8시간이었으며, 용기 내에 자연적으로 형성되는 압력에서 합성을 수행하였다.

합성된 분말은 Cl⁻ 이온을 제거하기 위해 80°C로 가열한 증류수를 이용하여 여과·세척하였으며, AgNO₃ 용액을 사용하여 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을 때까지 세척하였다. 이렇게 얻어진 분말들은, 80°C에서 6시간 동안 건조하였다. 또한 합성된 분말은 몰드(mold)에 넣어 프레스를 이용하여 1.8 MPa의 압력으로 원판형으로 성형한 후 1150~1200°C의 온도범위에서 소결하여 소결특성 및 유전물성을 측정하였다.

합성된 분말들의 열간 중량변화 및 상변화 등은 열중량분석(TG)과 X-선 회절분석(XRD)을 통해 분석하였고, 분말의 비표면적은 BET법으로 측정하였으며, 분말 및 소결체의 입경과 형상은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 소결체의 유전특성은 LCR-meter를 사용하여 1 kHz에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 공침전물의 합성

일반적인 금속수산화물(M(OH)_x) 공침전을 이용한 분말합성에서는 원하는 성분금속들의 수산화물(hydroxides)의 pH에 따른 용해도 차이를 이용함으로써 모든 성분원소들이 침전을 형성할 수 있는 높은 pH가 필요하다. 특히 Ba의 경우는 Ba(OH)₂의 용해도 적(K_{SP}: solubility product)¹⁴⁾이 커 침전물을 얻기 위해서는 13 이상의 높은 pH가 필요하다. 이에 비해 Ti의 경우는 pH 8 이하에서도 침전을 형성시킬 수 있다. 따라서 반응이 끝난 후에도 13 이상의 높은 pH를 유지하기 위해서는 KOH나 NaOH 같은 강염기가 사용되어야 한다. 이러한 강염기들은 전술하였듯이 분말합성과정에서 완전히 제거되기가 힘들고 최종적인 분말이나 소결체의 물성에 영향을 미치게 된다. 따라서 과산화수소를 첨가하여 공침전의 pH를 낮추는 연구들이 시도되고 있다.^{15,16)} 과산화수소를 첨가하게 되면 다음과 같은 반응을 통해 Ba와 Ti의 과산화수산화물이 pH 12 이하인 암모니아수를 사용할 수 있는 비교적 낮은 pH에서도 침전을 형성하게 된다.



이와 같이 형성된 비정질침전(Ba₂Ti₂O₅(OH)₆)을 BaTiO₃

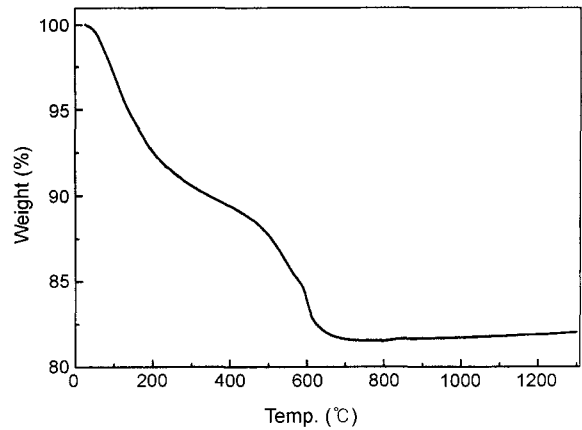


Fig. 2. Thermo-gravimetric (TG, heating rate 10°C/min) analysis of peroxo-coprecipitate.

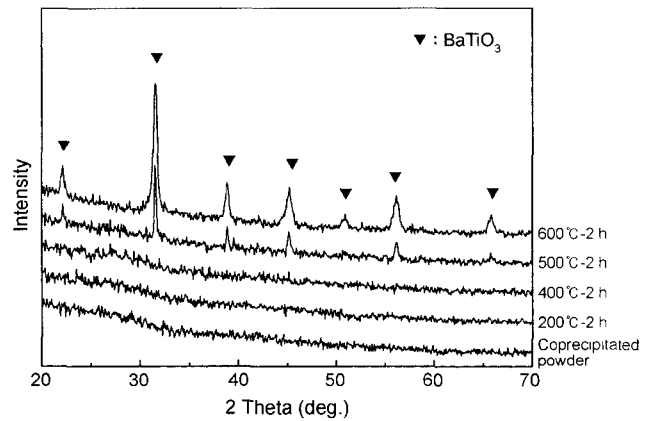


Fig. 3. XRD patterns of peroxo-coprecipitates heat-treated at various temperatures.

수열합성의 원료로 사용하였다.

이러한 공침전물의 온도에 따른 중량변화를 알아보기 위해 TG를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 상온~200°C와 400~600°C의 온도범위에서 큰 중량 감소가 관찰된다. 이것은 각각 침전에 흡착된 H₂O와 결합에 참여한 OH의 분해과정들이며 600°C 이상에서는 더 이상의 중량감소가 발생하지 않는다. 침전분말을 600°C까지 여러 온도에서 열처리 한 후, XRD 분석한 결과인 Fig. 3은 TG 결과와 잘 일치하고 있다. 즉 400°C까지는 시료가 비정질로 남아 있다가 500°C 이상의 온도에서 결정질 BaTiO₃로 서서히 변환되며 600°C에서는 잘 발달된 perovskite 피크를 보여주고 있다. 80°C에서 건조된 비정질 공침분말에 대한 SEM 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적인 습식합성법에서 관찰되는 마이크로미터 크기 이하의 미세한 분말을 확인할 수 있다.

3.2. 수열합성

합성온도에 따른 분말특성을 알아보기 위해서 pH 11에

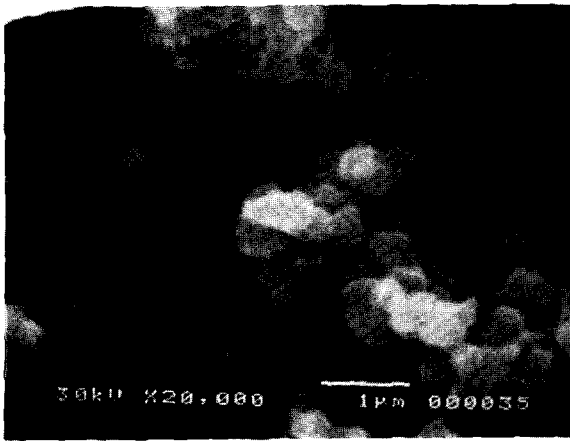


Fig. 4. SEM morphology of coprecipitated powder.

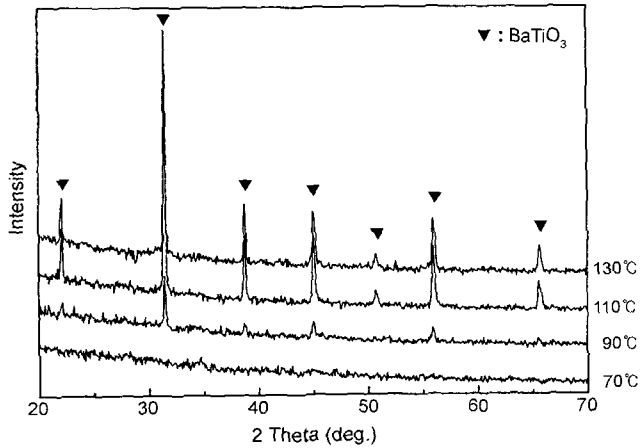


Fig. 5. XRD patterns of BaTiO₃ powders, obtained by hydrothermal process, conducted at different temperatures (for 2 h under pH 11).

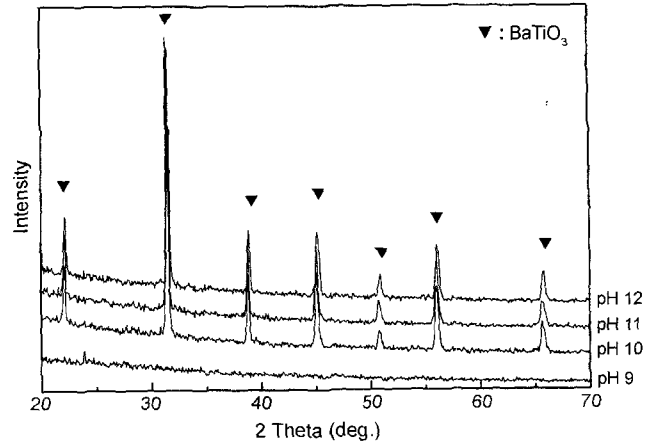


Fig. 6. XRD patterns of BaTiO₃ powders, obtained by hydrothermal process, conducted at 130°C for 2 h, under different pH conditions.

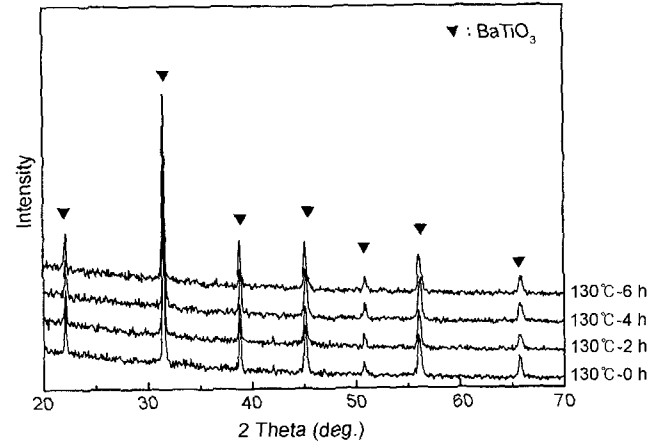
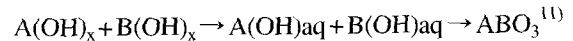


Fig. 7. XRD patterns of BaTiO₃ powders, obtained by hydrothermal process, conducted at 130°C under pH 11, with different reaction times.

서 얻은 공침전물을 이용하여 70~130°C의 온도범위에서 2시간동안 수열합성한 후의 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 합성온도가 70°C까지는 비정질이지만 90°C가 되면 BaTiO₃의 피크들이 관찰되기 시작하고, 110°C 이상이 되면 잘 발달된 BaTiO₃의 피크들이 보이고 있다. 130°C 이상의 합성온도에서는 별다른 피크들의 변화가 없기 때문에 본 연구의 합성최고온도를 130°C로 결정하였으며, 200°C 부근인 일반적인 수열합성 온도보다 상당히 낮은 온도이다.⁷⁻¹¹⁾ 수열합성 pH 역시 분말합성에 영향을 미치게 되며 수열합성 pH에 따른 분말합성 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 수열합성의 온도는 130°C였고 2시간 유지 한 후 냉각하였다. pH 10 이상에서 BaTiO₃가 합성됨을 알 수 있다. 전술하였듯이 이제까지 수용액을 이용한 수열합성에서 BaTiO₃는 pH 13 이상에서만 합성되는 것으로 알려져 있으며 본 연구 결과는 보고된 연구 결과 중 가장 낮은 pH로 여겨진다.

합성시간에 따른 영향을 알아보기 위해 합성온도를

130°C로 고정하고 합성시간을 0~6시간까지 달리하여 합성한 분말에 대한 XRD 결과(Fig. 7)는 합성시간에 관계없이 일정한 상대강도를 가지는 BaTiO₃의 피크들을 보이는데 이것은 수열합성 온도가 일정온도 이상이 되면, 합성시간에 관계없이 동일한 물성의 분말이 합성되는 것을 보여준다. 일반적인 수산화물을 사용한 수열합성과정은 다음과 같다.



즉, 가압열수조건에서 수산화물의 용해(dissolution)와 결정상으로서의 침전(precipitation) 과정이 일어나게 된다. 이러한 용해/침전을 통한 분말합성은 긴 합성시간이 필요하며 분말들은 결정의 면들이 발달하여 다각형 형태를 이루기 쉽다. 본 연구에서 낮은 온도와 낮은 pH, 일정반응 온도에서 유지시간이 없어도 결정상이 합성되는 결과로 보

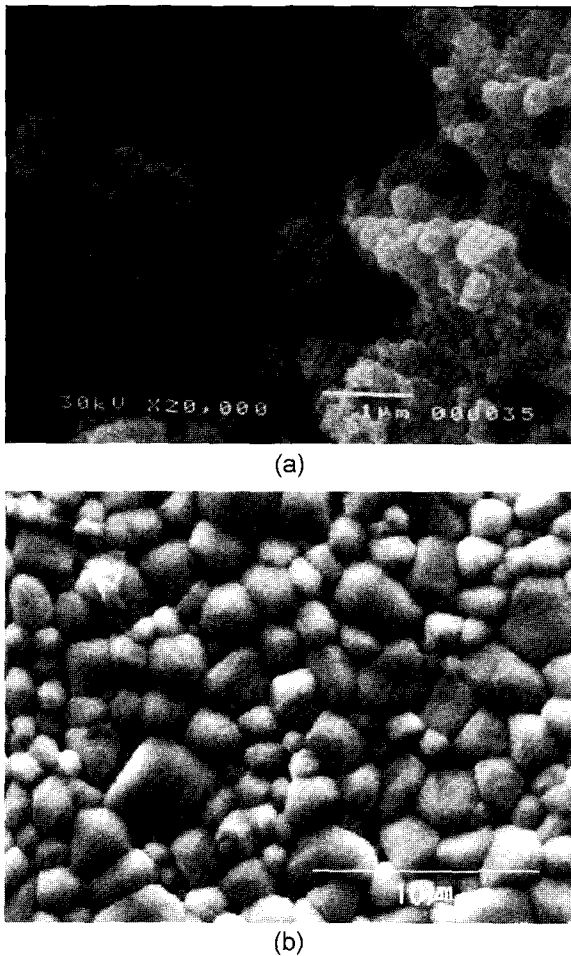


Fig. 8. SEM morphologies of prepared BaTiO₃ (a) powder: hydrothermally synthesized at 130°C for 2 h under pH 11 and (b) ceramic: sintered at 1150°C for 2 h from the powder.

아 일반적인 용해/침전의 단계를 거치지 않고 비정질수산화물에서 결정질 산화물로의 빠른 직접전이(in-situ transition)가 발생함을 알 수 있게 한다. 이때 과산화수소수의 첨가로 인한 과산화공침전물의 과잉산소가 산화물 형성을 쉽게 유도하는 것으로 여겨진다. 비정질수산화물에서 결정질 산화물로의 전이는 Fig. 3에 보인 것과 같이 공침전물을 공기 중에서 가열할 경우 500°C 이상에서 발생하나 가압열수(수열합성)조건에서는 110°C 이상이면 충분하게 된다. 130°C에서 2시간 동안 수열합성한 분말의 SEM 결과(Fig. 8(a))는 Fig. 4의 비정질공침분말보다 작은 크기를 보이고 있으며, 이는 결정수 형태의 수산화물이 분해된 결과로 생각된다. 수열합성 분말에 대한 BET 비표면적(S_{BET}) 측정에서 76 m²/g의 높은 값을 보였다. 이를 이용하여 평균입경(D_{BET})을 계산($D_{BET}=6/\rho S_{BET}$, ρ : 이론밀도) 할 수 있으며, 계산된 값은 20 nm 이하의 극히 작은 입경을 가짐을 보여준다.¹⁷⁾ 이는 SEM 형상과 같이 생각할 때 수십

나노미터 크기의 일차입자들이 수백 나노미터 크기의 응집을 이루고 있음을 알 수 있게 한다.

일반적으로 수열합성분말의 경우 내부에 수산화(OH⁻) 이온이 함유되기 쉬워 열처리 중 증량감소를 겪게 되는데¹⁰⁾ 본 연구에서 얻은 건조된 수열합성분말의 경우 상온에서 1200°C까지 열처리에 5% 이내의 비교적 적은 증량감소가 발생하였고, 또한 건조된 분말은 쉽게 부서지는 약한 응집체를 형성함으로 별도의 밀링과정 없이 몰드에 투입한 후 성형하여 곧바로 소결체를 제조할 수 있었다. 1150°C에서 2시간 소결한 세라믹의 경우 소결밀도는 이론밀도의 94%에 이르렀으며 Fig. 8(b)의 SEM 사진에서와 같이 1~4 μm 정도의 미세하면서도 비교적 균일한 결정립을 가지며 기공도 적은 우수한 소결체를 얻을 수 있었다. 1200°C에서 2시간 소결한 경우 소결밀도는 이론밀도의 99%, 비유전율(ϵ_r)은 4000, 손실계수($\tan \delta$)는 0.035인 좋은 소결 및 유전물성을 보였다. 95% 이상의 소결밀도에 이르려면 1250°C 이상의 소결온도가 필요하고 이때 비유전율도 1000 정도에 불과한 고상합성법 및 다른 용액합성법과 비교할 때,¹⁸⁾ 본 연구에서 얻어진 높은 소결밀도와 유전상수는 수열합성을 통해 제조된 미세한 분말의 높은 반응성으로 인해 낮은 소성온도에서도 높은 소결밀도에 이르고 이때 결정립의 크기가 작을수록 높은 유전상수를 가지는 BaTiO₃의 특성이 잘 반영된 결과로 생각된다.¹⁹⁾

4. 결 론

공침전법으로 비정질 과산화공침전물인 Ba₂Ti₂O₅(OH)₆을 제조하고 이를 원료로 사용한 새로운 수열합성법을 통해 균일, 균질하고 미세한 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 합성분말에 미량이라도 남게 되면 물성에 큰 영향을 줄 수 있는 강염기인 KOH나 NaOH를 사용하지 않고, 암모니아수만으로 얻을 수 있는 pH 12 이하에서도 수열합성에 의해 BaTiO₃가 합성되었다. 일반적인 수열합성법에 비해 상당히 낮은 온도인 110°C에서도 BaTiO₃ 분말을 합성할 수 있었고, 130°C 이상에서 얻은 분말의 경우 합성시간과 관계없이 일정한 물성을 보여주었다. 이는 일반적인 수열합성법이 가지는 비교적 높은 온도와 오랜 합성 시간이 필요한 원료의 용해 및 석출과정이 포함되어 있지 않음을 의미하며, 비교적 낮은 온도에서도 비정질수산화물에서 결정질산화물로의 빠른 직접전이가 일어남을 보여준다. 이렇게 합성된 분말은 76 m²/g의 높은 비표면적을 보였으며 20 nm 이하의 미세한 일차입자들이 약하게 결합된 응집체를 이루고 있었다. 수열합성분말을 이용하여 BaTiO₃ 소결온도로는 비교적 저온인 1150~1200°C의 온도범위에서 소결한 시편들의 경우 미세하고 반응성 높은 분말로 인해 이론밀도의 94% 이상인 높은 소결밀도와 높은 유전상수를 가지는 세라믹을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. K. A. Izumi, M. A. Takatsuki, H. R. Sangocho, T. I. Sakai, and K. H. Takaishi, "Process for Producing a Composition which Includes Perovskite Compounds," US. Pat., NO. 4646984 (1987).
2. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Low-temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **25** 1169-83 (1990).
3. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi, and M. Tanada, "Preparation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution," *Ceram. Int.*, **11** [1] 17-22 (1985).
4. A. V. Prasadarao, M. Suresh, and S. Komarneni, "pH Dependent Coprecipitated Oxalate Precursors-a Thermal Study of Barium Titanate," *Mater. Lett.*, **39** 359-63 (1999).
5. J. P. Coutures, P. Odier, and C. Prost, "Barium Titanate Formation by Organic Resins Formed with Mixed Citrate," *J. Mater. Sci.*, **27** 1849-56 (1992).
6. J. C. Bernier, "Chemical Processing for Electronic Ceramics: A Challenge," *Mater. Sci. Eng.*, **A109** 233-41 (1989).
7. R. Vivekanandan and T. R. N. Kutty, "Hydrothermal Synthesis of Ba(Ti,Sn)O₃ Fine Powders and Dielectric Properties of the Corresponding Ceramics," *Ceram. Int.*, **14** 207-16 (1988).
8. C. T. Xia, E. W. Shi, W. Z. Zhong, and J. K. Guo, "Preparation of BaTiO₃ by the Hydrothermal Method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 1171-76 (1995).
9. D. S. Bae, G. T. Joo, K. S. Han, and S. H. Choi, "Synthesis and Characterization of BaTiO₃ Fine Particles by Hydrothermal Process," *J. Kor. Cryst. Growth*, **8** [4] 563-66 (1998).
10. D. Hennings and S. Schreinemacher, "Characterization of Hydrothermal Barium Titanate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **9** 41-6 (1992).
11. W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67** [10] 1673-78 (1988).
12. Y. S. Her, E. Matijevic, and M. C. Chon, "Preparation of Well-defined Colloidal Barium Titanate Crystal by the Controlled Double-jet Precipitation," *J. Mater. Res.*, **10** 3106-14 (1995).
13. M. Takahashi, "Space Charge Effect in Lead Zirconate Titanate Ceramics Caused by the Addition of Impurities," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9** 1236-46 (1970).
14. R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC 70th Ed., pp. B207-B208, 1989.
15. G. Pfaff, "A Novel Reaction Path to Barium Zirconates by the Decomposition of Peroxide Precursors," *Mater. Lett.*, **24** 393-97 (1995).
16. Y. P. Ahn, B. H. Kim, and T. S. Lee, "Fabrication of Doped BaTiO₃ by Coprecipitation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** [4] 315-20 (1988).
17. M. D. S. Kumar, T. M. Srinivasan, P. Ramasamy, and C. Subramanian, "Synthesis of Lanthanum Aluminate by a Citrate-combustion Route," *Mater. Lett.*, **25** 171-74 (1995).
18. C. Miot, C. Proust, and E. Husson, "Dense Ceramic of BaTiO₃ Produced from Powders Prepared by a Chemical Process," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 1163-70 (1995).
19. G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **58** [4] 1619-25 (1985).