

Characterization of relationship between particle size and powder properties for BaTiO₃

M.P. Chun[†], J.H. Cho and B.I. Kim

Advanced materials and components Lab., Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received October 17, 2005)

(Accepted December 5, 2005)

Abstract The relationship between particle size of hydro-thermally synthesized barium titanate powders (BT01, BT02, BT03, BT04, BT05) and the powder properties was investigated by means of particle size, specific surface area, zeta potential, XPS, XRD and SEM. Particle size determined by laser light scattering is closely related with specific surface area and the tetragonality (c/a) obtained from XRD. The specific surface area of the samples inversely decreased with increasing particle size except BT03 powder. BT03 sample showed higher surface area than BT04 sample of equivalent particle size, which was attributed mostly to the agglomeration of particles in terms of SEM image and XRD analysis. Zeta potential increased with increasing particle size with the exception of BT02 and BT03 which showed larger minus value of zeta potential in comparison with other BT powders. Zeta potential results of BT02 and BT03 are considered to be related with the dissolution of Ba²⁺ ion in these powders which was examined by XPS.

Key words Barium titanate, Particle size, Specific surface area, Zeta potential, XPS, XRD, Agglomeration

BaTiO₃의 입도와 분체특성과의 상관 관계 연구

전명표[†], 조정호, 김병익

요업기술원 세라믹건재본부 첨단소재부품센터, 서울, 153-801

(2005년 10월 17일 접수)

(2005년 12월 5일 심사완료)

요약 수열합성법에 의해 제조된 티탄산바륨 (BT01, BT02, BT03, BT04, BT05)의 입자크기와 분체특성과의 상관관계를 비표면적, 제타전위, XPS, XRD 및 SEM에 의해 조사하였다. 레이저광산법에 의해 측정된 입자의 크기는 비표면적과 XRD를 통해 결정된 격자이방성과 밀접한 관계가 있음을 보였다. 분말의 비표면적은 입자의 크기가 증가함에 따라 감소하였으며, BT03 시료는 동일한 입자크기의 BT04에 비하여 큰 비표면적을 보였으며, 이는 입자들의 응집에 기인하는 것으로 SEM 사진 및 XRD 분석을 통하여 밝혀졌다. 입자의 크기가 증가함에 따라 제타전위는 증가하는 경향을 보였으며, BT02와 BT03 분말은 다른 분말에 비하여 제타전위가 큰 음의 값을 나타내었다. XPS 분석결과 분쇄시 티탄산바륨과 물 사이의 반응에 의한 Ba²⁺ 이온의 용출과 관련이 있는 것으로 분석되었다.

1. 서론

페롭스카이트 구조를 갖는 BaTiO₃는 우수한 전기적 특성을 바탕으로 적층세라믹콘덴서(MLCC)[1, 2], PTC 써미스터[3-5] 및 센서 등[6, 7] 많은 분야에 응용되어 왔다. 따라서, BaTiO₃ 합성 및 물성평가에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. BaTiO₃는 보통 BaCO₃ 또는 BaO 과 TiO₂의 출발원료를 이용하여 고상반응법으로 제조된다[8-10]. 고상법에 의한 BaTiO₃의 제조는 출발원료의

혼합 및 분산의 불균일에 의해 합성된 BaTiO₃의 화학 조성 및 물성을 정확히 통제하는데 어려움이 있으며, 높은 반응온도에 의해 입자들의 응집이 일어나기 쉽다. 최근, 이러한 고상반응에 의한 조성적 불균일성을 해소하기 위하여 졸겔법[11], 수열합성법[12-15], 수산염법[16, 17], 구연산염법[18, 19] 등의 액상법이 적용되고 있다. 수열 합성법은 비교적 저온에서 고순도의 단상의 BaTiO₃를 제조할 수 있으므로 근래에 많이 채용되고 있으나, 입자의 크기조절이나 몰비(Ba/Ti) 조절을 위해서는 열처리와 필요하게 되며, 열처리시 입자들의 응집이 발생할 가능성이 있다. 원료분말의 입도분포, 응집, 몰비(Ba/Ti) 및 조성 불균형 등[20]은 소결체의 미세조직 및 물성에 커다란 영향을 미치므로 출발원료의 정확한 분체특성 분석

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2429

Fax: +82-2-3282-2430

E-mail: myoungpyo@kicet.re.kr

이 요구된다. 특히, 전자부품의 소형화와 더불어 칩부품인 MLCC도 급속히 크기가 줄어들고 있어[21], 1 μm 이하의 유전체층 두께를 갖는 MLCC가 요구되며, 이에 따라 BaTiO₃의 원료분말의 미립화도 촉진되고 있다. 원료분말이 미립화 함에 따라 분체 특성의 더욱 정밀한 분석이 요구되나, 분해능의 한계로 인한 분석정밀도가 떨어질 가능성은 조대한 입자에 비하여 증대하게 된다.

BaTiO₃의 분산 및 응집분말의 분쇄를 위한 분산매로는 물이 많이 이용되고 있다. 한편, BaTiO₃는 물속에서 열역학적으로 불안정하여 수계 분산 및 분쇄시 Ba²⁺ 이온이 용출되어 BaTiO₃ 분말표면의 조성이 변화될 수 있다[22-24]. 이로 인해 거대입성장 및 조성 불균일 그리고 최종제품의 물성저하를 유도할 수 있다. 따라서, 입자의 크기에 따라 수계 분쇄 및 분산시 Ba²⁺의 용출 변화가 기대되며, 분체특성의 변화를 일으킬 수 있다.

본 연구에서는 수열합성법으로 제조된 BaTiO₃의 입도와 분체특성과의 관계를 알아보기 위하여 입도, 비표면적 및 XRD 분석을 실시하였으며, 또한, 입자의 표면상태를 제타전위 및 XPS 분석을 통하여 조사하고, 입도 및 비표면적의 이상거동을 해석하고자 하였다.

2. 실험 방법

입도에 따른 분체특성의 영향을 조사하기 위하여 사용된 BaTiO₃(Sakai, JPN)의 분말은 수열합성법으로 제조

된 5종류이며, 가장 작은 크기의 BT01로부터 크기에 따라 BT02, BT03, BT04 그리고 BT05이다.

BaTiO₃ 분말의 입도분석은 증류수를 분산매로 사용하여 레이저광산란법(Horiba, LA910)에 의하여 이루어졌다. 비표면적의 측정은 질소를 흡착가스로 BET(Micromeritics, Tristar3000)법으로 다음과 같이 행하여졌다. 시료분말은 시료표면의 수분 등의 이물질 제거를 위하여 200°C 정도에서 진공으로 degas를 실시한다. 그 후 시료를 제외한 sample cell만의 부피를 He 가스를 이용하여 측정하고, 이후 시료표면의 흡착가스로써 질소가스를 이용하여 액체질소 온도 77 K에서 등온흡착곡선을 통하여 비표면적을 얻었다.

제타전위는 시료분말인 BaTiO₃(0.01 g)과 분산제(Darvan C, Dupont) 0.01 wt%를 증류수(200 ml)에 넣고, 30분간 초음파로 분산시킨 후, 레이저도플러법(Ostuka, ELS-8000)을 사용하여 측정하였다.

분말의 형상은 시료표면을 gold 코팅한 후 SEM(Jeol, JSM6400)으로 관찰하였다. 이때, 시료표면에 전자의 충전 방지를 위해 표면의 형상만을 관찰하고자 5 kV의 저전압에서 분석되었다.

입자의 크기에 따른 제타전위의 차이를 해석하고자 입자표면은 XPS((VG microtech, ESCA2000) 장비를 사용하여 조사되었다.

분말의 X-ray 회절실험은 실온에서 CuKα₁ 방사선을 이용하여 Rigaku사(JPN)의 Rint 2200HF으로 2θ = 20~60° 사이에서 scan speed를 분당 2°로 하여 실시되었다.

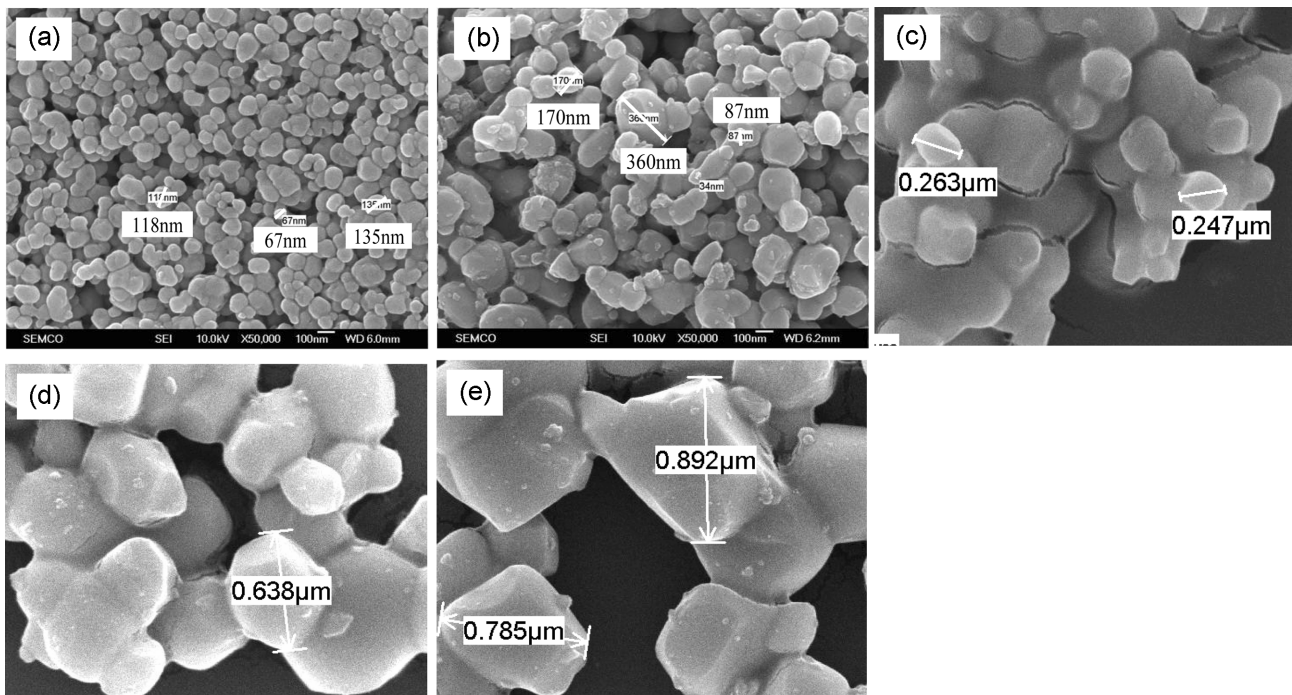


Fig. 1. SEM micrographs of BaTiO₃ samples : (a) BT01, (b) BT02, (c) BT03, (d) BT04, and (e) BT05.

격자상수의 측정은 $2\theta = 44\text{--}45^\circ$ 사이에 존재하는 (002) 와 (200) 회절선에 의하여 계산되었으며, 측정속도는 분 당 0.5° 이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Microscopy

Fig. 1은 입도에 따른 BaTiO₃ 시료 분말들의 SEM 사진을 보여준다. BT01에서 BT02, BT03, BT04 그리고 BT05로 감에 따라 입자의 크기가 증가되었으며, 대부분의 입자들에서 입자들 간의 응집이 관찰된다.

3.2. Particle size analysis

Fig. 2는 레이저광산법으로 측정된 시료분말들의 입자 크기분포를 나타낸다. 입자들의 입도분포는 입도분포곡선의 최대치가 한개만을 나타내며 비교적 좁은 입도분포를 보인다. Fig. 3는 BaTiO₃ 샘플의 종류에 따른 메디안경을 나타낸다. BT01에서 BT05로 변환에 따라 메디안 입경은 점차적으로 증가함을 보인다. 한편, 레이저광산법에 의해서는 BT03과 BT04는 비슷한 크기의 입경을 보이지만,

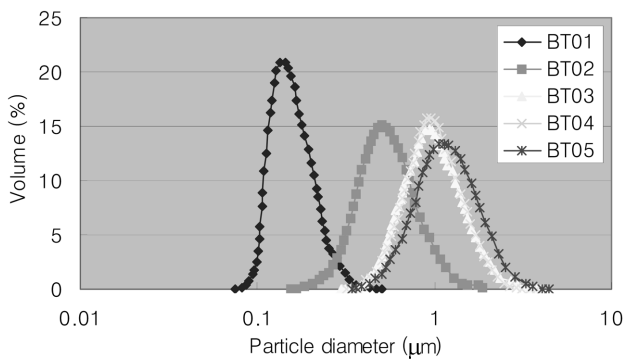


Fig. 2. Distribution of particle size of BaTiO₃ samples.

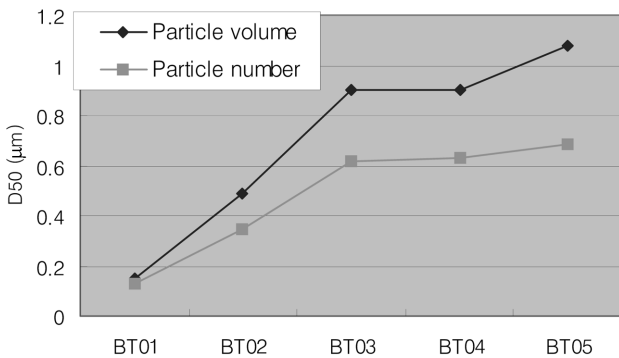


Fig. 3. Median particle size of BaTiO₃ samples described by volume and number of particles.

SEM 사진상으로는 BT04가 BT03에 비하여 큰 입경을 갖는 것으로 관찰되며, 이러한 BT04와 BT03의 입도의 차이는 BT03 입자들간의 응집에 기인하는 것으로 사료된다. 입자의 크기분포를 입자의 부피 분율로 표현한 입도가 입자의 개수 분율로 나타낸 입도에 비하여 크게 나타났으며, 이는 부피 분율로 표현된 입도에서 큰 입자들의 부피 분율에 대한 기여가 높기 때문인 것 같다.

Fig. 4는 레이저광산법과 SEM으로 측정된 입도의 차이를 조사하기 위하여 표준시료로 측정된 입도분포곡선을 보여준다. 표준시료는 Duke Scientific사의 polystyrene으로 평균입경은 $0.36\ \mu\text{m}$ 이고, 굴절률은 1.59이다. 레이저광산법으로 측정된 표준시료의 메디안경은 $0.282\ \mu\text{m}$ 로 업체에서 제시된 $0.36\ \mu\text{m}$ 에 비하여 작은 반면에, SEM 사진을 통하여 200개 시료의 직경으로 산출한 입경은 $0.355\ \mu\text{m}$ 으로 업체의 결과와 잘 일치하였다. 또한, 레이저광산법에 의해 측정된 입도분포는 $D_{10}\text{--}D_{90} = 0.16\ \mu\text{m}$ 로 broad한 반면에, SEM에 의한 입도분포 $D_{10}\text{--}D_{90} = 0.04\ \mu\text{m}$ 로 narrow하였다. 이러한 레이저광산법과 SEM

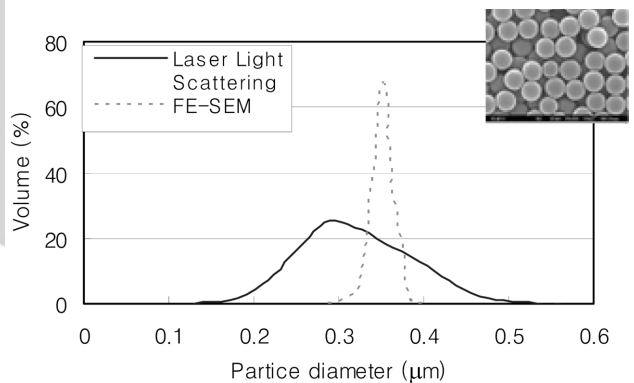


Fig. 4. Comparison of particle size distributions measured by laser light scattering and obtained by SEM image for standard sample. Inset is SEM photograph of standard sample.

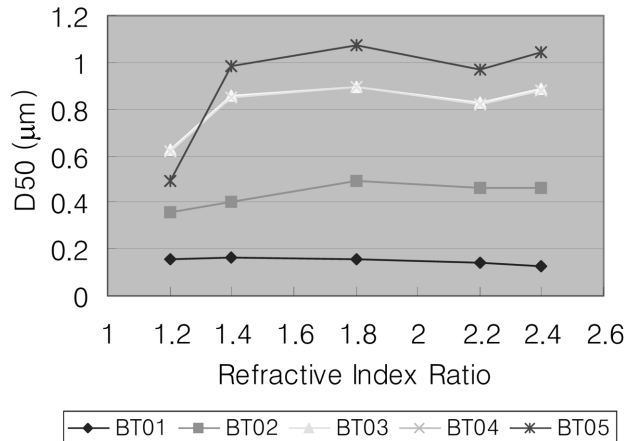


Fig. 5. Median particle size as a function of particle-to-medium refractive-index ratio.

사진으로 측정된 입도의 차이는 레이저광산란법의 검측기의 수, 광원의 파장분포 등의 분해능의 한계에 기인하는 것으로 사료된다. 한편, 레이저광산란법에 의해 측정된 입도분포의 재현성은 매우 우수하므로, 시료간의 상대적인 입도차이를 분석에 활용하면 유용할 것 같다.

Fig. 5는 분석하려는 입자와 매질간의 굴절률비에 따른 입도 변화를 보여준다. 입도가 0.15 μm으로 작은 BT01의 경우에는 굴절률비의 값을 1.2에서 2.4까지 변화시켜도 매디안경의 변화는 거의 관찰되지 않는다. 한편, 입도가 증가될수록 굴절률의 비에 따른 입도차이는 증가됨을 알 수 있다. 따라서, 입경이 0.2 μm 이상의 입자에 대해서는 입자 및 매질에 대한 정확한 굴절률 값이 요구된다. 입경이 증가할수록 굴절률비의 영향이 증가되는 것은 큰 입자의 경우 반사와 굴절의 크기가 비슷한 작은 입자와 달리 입자를 통과한 광이 입자와 매질의 경계면에서 굴절에 의한 영향이 반사에 비하여 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

3.3. Specific surface area

비표면적은 입자들의 형상 및 크기에 크게 의존하며, 본 실험에서는 일반적으로 많이 사용되는 BET법에 의하여 측정되었다. BET법에 의한 상대압력과 흡착가스량의 관계는 다음 식에 의해서 구하여 진다[25].

$$\frac{1}{V(p_0/p-1)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} (p/p_0)$$

여기서, V는 압력 p에서 피흡착물에 흡착되는 흡착가스의 양이며, V_m은 피흡착물을 monolayer로 흡착시켰을 때의 흡착가스의 양이다. 흡착가스의 포화증기압은 p₀이며, C는 흡착에너지와 관련된 상수이다. 위식에서 알 수 있듯이 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 법에 의하여 비표

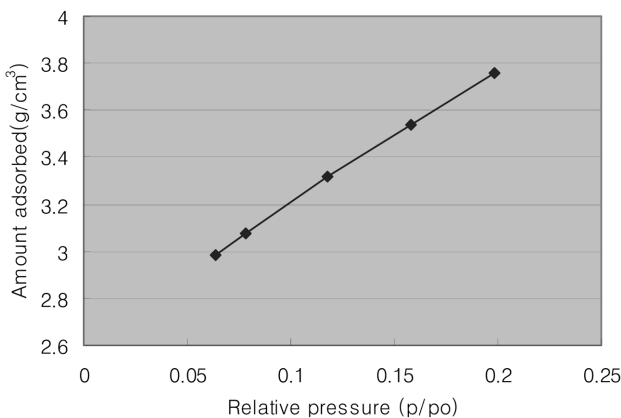


Fig. 6. Nitrogen adsorption isotherm on BT01 powder at 77 K.

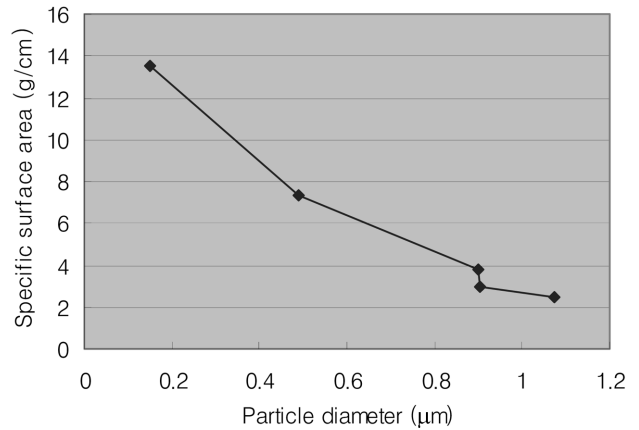


Fig. 7. Specific surface area of BaTiO₃ powders as a function of particle size. Particle size refers to median particle diameter.

면적을 구하기 위해서는 상대압력(p/p₀)에 따른 등온흡착곡선이 직선영역을 보여야만 한다. 보통 상대압력(p/p₀)가 0.05~0.3 정도에서 직선을 보이며 BET법이 잘 적용된다. Fig. 4는 77 K에서 질소가스에 의한 BT01 분말의 등온흡착곡선을 나타낸다. 그림에서 보이듯이 상대압력 0.05~0.25 범위에서 5 point를 선택하여 측정된 결과 직선성을 잘 보이므로 BET법 적용이 가능함을 보여준다. Fig. 7은 입자의 크기에 따른 비표면적의 변화를 보여준다. 입경이 증가함에 따라 비표면적은 반비례적으로 감소함을 보여주며, 일반적인 입경에 따른 비표면적의 관계식 A = ψ/pd[25]을 잘 만족한다. 여기서, A는 입자의 비표면적, ψ는 입자의 형상지수, 구형의 경우 보통 6임, ρ는 밀도, d는 입자의 직경을 나타낸다. 한편, BT03는 BT04와 비슷한 크기의 입경을 가짐에도 불구하고 큰 비표면적을 나타낸다. 만일 BT03의 실제 입자 크기가 BT04와 거의 동일하다면 형상의 차이에 기인하는 것으로 사료된다. 즉, BT03이 구형이 아닌 표면적이 넓은 각형 또는 무정형에 의한 비표면적의 상승을 가정할 수 있으나, SEM 사진을 관찰한 결과 BT03의 형상은 BT04와 비슷한 것으로 판단되므로 BT03의 형상에 기인하는 것은 아닌 것 같으며, BT03 입자의 응집에 기인한 입도의 증가에 기인하는 것으로 사료된다.

3.4. Zeta potential

제타전위는 입자표면의 고정층 밖의 미끄럼면의 전위를 나타내며, 입자들의 분산 및 응집을 설명하기 위하여 많이 사용된다. Fig. 8은 입자크기에 따른 제타전위의 변화를 보여준다. 입자의 크기가 감소함에 따라 제타전위는 감소함을 보이나, BT03과 BT02는 다른 시료 분말에 비하여 큰 음의 제타전위를 나타낸다. 이러한 현상은 BaTiO₃를 습식 분쇄시 아래와 같은 가수분해 반응식[26,

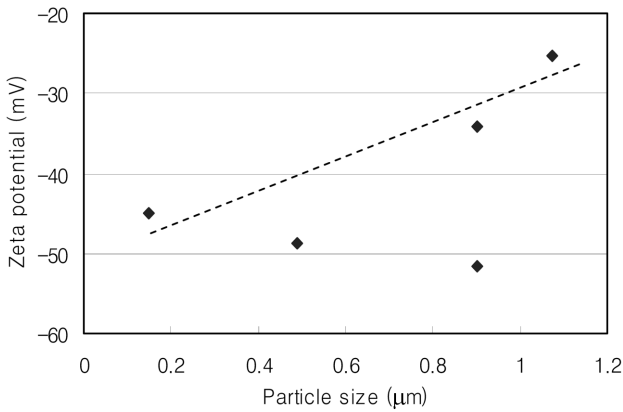


Fig. 8. Zeta potential of BaTiO₃ powders as a function of particle size.

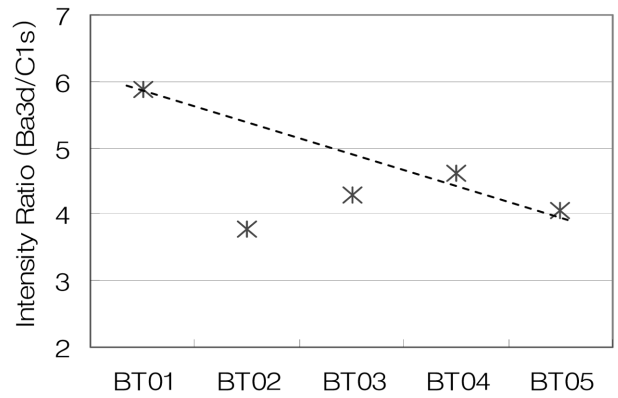
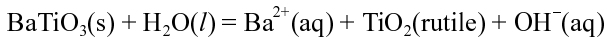


Fig. 10. Intensity ratio of XPS spectrum Ba₃d and C1s for the five BaTiO₃ sampels.

27]에 의해 물과 BaTiO₃간의 반응에 의한 Ba²⁺ 이온의 용출 및 OH⁻ 이온의 흡착에 기인한 BaTiO₃ 표면전하 상태의 변화에 기인하는 것으로 사료된다.



BT03과 BT02의 경우는 응집된 입자입자들을 분리시키기 위하여 더욱 많은 습식분쇄에 의하여 위의 반응식으로 Ba²⁺(aq)의 용출과 OH⁻(aq) 이온의 생성으로 입자의 표면은 더욱 큰 음전하를 띠는 것으로 사료된다.

3.5. XPS

BaTiO₃의 입자의 크기에 따른 제타전위의 변화는 입자 표면의 화학적인 상태에 크게 의존할 것이므로, BaTiO₃의 입자크기에 따른 입자표면의 구성 성분 원소의 화학적 상태를 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 9(a), (b)는 Ba 3d_{5/2}와 O1s 범위의 XPS 스펙트럼을 보여준다. Ba 3d 스펙트럼은 모든 BaTiO₃ 시료에 대하여 비교적 대칭의 형상을 갖는 반면, BT02와 BT03

분말의 O 1s 스펙트럼은 결합에너지의 최대치의 높은 에너지 영역이 솟은 좌우 비대칭의 형상을 보여준다. TiO₂의 O 1s 스펙트럼 분석에 따르면 530.08(Ti⁴⁺-O)와 532.36 eV (OH⁻)의 2개의 최대치가 보고[28]되고 있다. 따라서, BT02와 BT03의 O 1s 스펙트럼의 비대칭은 Ba²⁺ 용출시 생성된 OH⁻(aq)가 이들 BaTiO₃ 샘플의 표면에 흡착하여 생긴 것으로 판단된다.

XPS 스펙트럼의 강도를 이용하여 시료의 정량분석이 가능하므로 BaTiO₃의 분말들의 표면의 Ba 이온의 상대적인 분율을 조사하기 위하여 C 1s로 보정된 Ba 3d 스펙트럼을 Fig. 10은 보여준다. BT1에서 BT05로 입자크기가 증가함에 따라 BT02와 BT03을 제외하고는 XPS 스펙트럼의 강도비는 감소함을 보여준다. Ba 3d와 C 1s의 스펙트럼의 강도비는 BaTiO₃ 샘플들의 표면의 상대적인 Ba의 농도를 의미하므로 입자의 크기가 증가함에 따라 입자표면의 Ba의 농도는 감소하는 것으로 판단된다. 왜냐하면, 입자의 크기를 키우기 위해서는 열처리 온도 및 시간을 올려야 하므로 입자들의 응집이 크게 일어날 수 있으며 습식분쇄 시간이 증가하여 수분과의 접촉에 의한

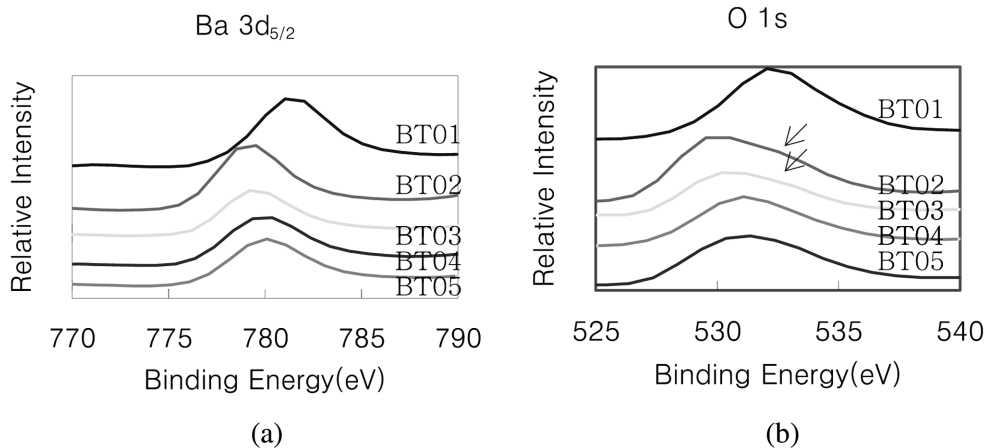


Fig. 9. XPS emission spectra of BaTiO₃ samples : (a) Ba 3d_{5/2}, (b) O 1s.

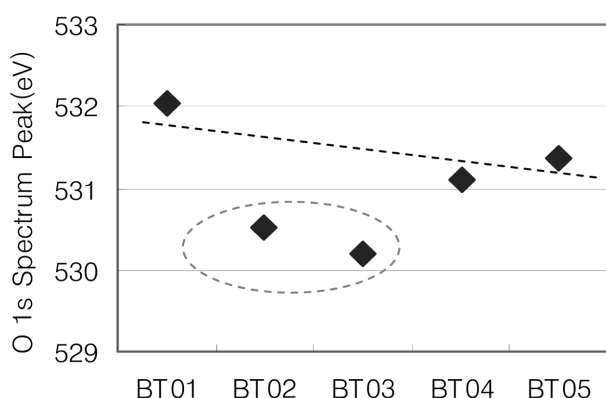


Fig. 11. Peak position of XPS O 1s spectrum for five BaTiO₃ samples.

Ba의 용출 증대가 예상되기 때문이다. 한편, BT02와 BT03 분말들은 BT01 등의 나머지 분말에 비하여 스펙트럼의 강도의 비가 작으므로, 이들 BT02와 BT03 분말들의 표면에서의 Ba 농도는 나머지 분말에 비하여 작으므로 제타전위의 감소를 일으키는 것으로 판단된다. Blanco *et al.*[29]에 의한 BaTiO₃에 대한 Ba²⁺ 이온 용출실험에 의하면 Ba²⁺ 용출 후에 Ba 3d와 C 1s의 결합에너지의 비가 현저히 감소됨이 보고되었다. 따라서, BT02와 BT03의 제타전위 감소는 Ba²⁺ 이온 용출에 의한 분말표면 전위 감소에 기인하는 것으로 판단된다.

Fig. 11은 BaTiO₃ 샘플의 종류에 따른 O 1s 스펙트럼의 최대치에서의 결합에너지 변화를 보여준다. BT01, BT04 및 BT05는 532~531 정도의 결합에너지를 갖는 반면에 BT02 및 BT03은 530~531의 낮은 결합에너지 쪽으로의 이동이 관찰된다. 수소에 의한 환원실험 보고 [30]에 따르면 표면의 산소농도가 감소하면 결합에너지의 최대치가 높은 에너지쪽으로 이동한다고 한다. 따라서, BT02와 BT03의 O 1s 스펙트럼의 최대치가 낮은 결합에너지쪽으로 이동한 것은 이들 분말 표면의 산소농도는 상대적으로 높은 것으로 생각할 수 있다. 다시말하면, 이들 BT02와 BT03 분말의 표면은 상대적으로 Ba²⁺ 이온이 적다고 할 수 있다.

3.6. X-ray diffraction analysis

Fig. 12(a)는 BaTiO₃ 샘플의 (002) 및 (200)면의 XRD 패턴을 보여준다. BT01에서 BT05로 입자의 크기가 증가함에 따라 (002)와 (200)의 peak splitting이 증가하며 결정구조가 cubic에서 tetragonal로 변함을 알 수 있다. Fig. 12(b), (c)는 BaTiO₃ 샘플들의 격자상수 a, c 및 격자이방성 (c/a)를 나타낸다. 입자크기가 감소함에 따라 격자상수 c는 감소하고, 격자상수 a는 증가하여 BT01 (150 nm)에 이르면 cubic으로 됨을 알 수 있다. 한편, 격

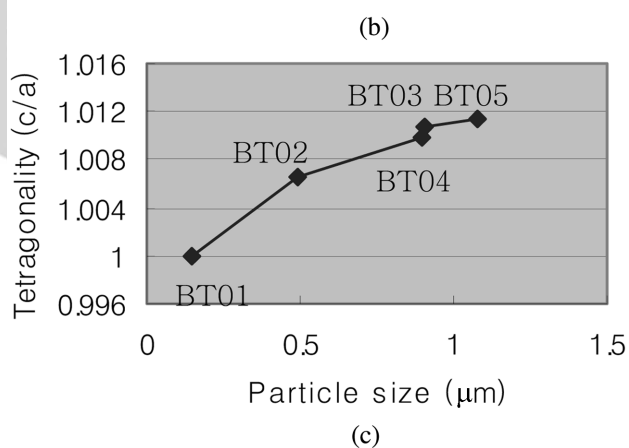
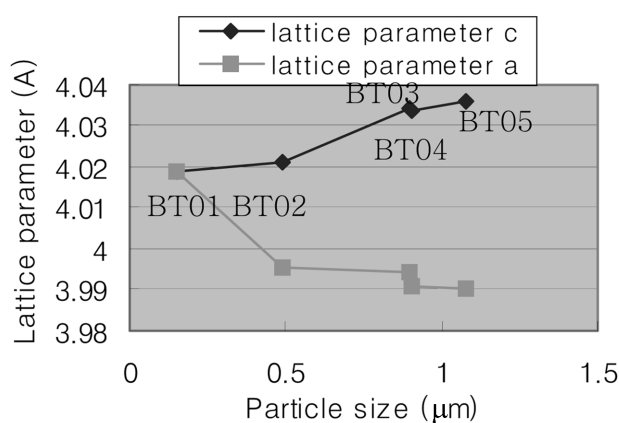
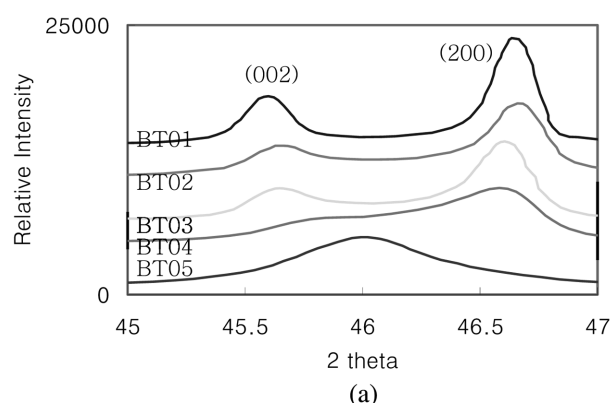


Fig. 12. (a) X-ray diffraction patterns of BaTiO₃ samples, (b) lattice parameter a and c, (c) tetragonality (c/a) of BaTiO₃ samples as a function of particle size.

자의 이방성은 입자가 크기가 감소함에 따라 감소하며, BT03은 BT04와 비슷한 입자크기를 가짐에도 불구하고 낮은 격자이방성을 갖는다. 일반적으로 입자의 크기가 감소하면 격자의 이방성은 감소하므로 BT03이 비슷한 입자크기의 BT04에 비하여 작은 격자이방성을 보이는 것은 BT03의 1차입자의 크기는 BT04에 비하여 작기 때문이며, 레이저광산법에 의해 측정된 BT03의 입도가 BT04와 비슷한 이유로는 BT03의 1차 입자의 응집에 의해 실제의 입도보다 크게 측정되기 때문으로 사료되며, 이러한 XRD의 격자이방성의 분석을 통한 입자 크기의

비교는 앞서 관찰된 SEM 사진의 분석결과와 잘 일치함을 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 전기적 특성이 우수한 BaTiO₃의 분체 특성과 레이저광산란법으로 측정된 입자의 크기와 상호 연관성을 다양한 분체특성 분석을 통하여 조사하였다.

1) 분석법에 따른 입도차 분석 : 레이저광산란법으로 측정된 입도의 경우 BT03과 BT04는 비슷한 크기를 보였으나 SEM 사진상에서는 BT03이 BT04에 비하여 작은 것으로 관찰되었다. 레이저광산란법과 SEM에 의해 측정된 입자크기 차이는 비표면적 및 격자이방성 조사를 통하여 BT03 입자들의 응집에 기인한 것으로 판단되었다.

2) 분말의 표면상태 분석 : 입자의 표면상태분석을 위하여 입자의 크기에 따른 제타전위 및 XPS 분석이 이루어졌다. 입자의 크기가 감소함에 따라 제타전위는 증가함을 보였으나, BT02와 BT03은 나머지 분말 시료와 다르게 제타전위가 큰 음의 값을 가졌다. XPS 분석을 통하여 이들 BT02와 BT03 분말들은 응집된 입자들의 분쇄를 위하여 수계 분쇄시 입자 표면의 Ba²⁺ 이온 용출에 기인하는 것으로 분석되었다.

3) 표준시료의 입도분석 : 표준시료를 가지고 레이저광산란법과 SEM에 의한 입도분석 차이를 분석하였다. 레이저광산란법에 의한 입도 및 입도분포는 SEM과 비교하여 입도분포가 broad하며, 메디안 입경이 작은 것으로 분석되었다.

4) 입도에 대한 굴절율의 영향 : 레이저광산란법에 의한 BaTiO₃의 입도분석시 입도가 150 nm 이상이 되면 굴절율이 변함에 따라 입도가 변하였으므로, 150 nm 이하의 미립분말의 정확한 입도분석을 위해서는 측정시료 분말 및 매질의 정확한 굴절율이 요구된다.

참 고 문 헌

- [1] S. Schlag and H.F. Eicke, "Size driven phase transition in nanocrystalline BaTiO₃", Solid State Communications 91 (1994) 883.
- [2] A.J. Moulson and J.M. Herbert, "Electroceramics: materials properties and applications", Chapman and Hall, London (1990).
- [3] H.A. Sauer and J.R. Fisher, "Processing of positive-temperature-coefficient thermistors", J. Am. Ceram. Soc. 43 (1960) 297.
- [4] W. Heywang, "Semiconducting barium titanate", J. Mater. Sci. 6 (1971) 1214.
- [5] B. Huybrechts, K. Ishizaki and M. Tanaka, "The positive temperature coefficient or resistivity in barium titanate", J. Mater. Sci. 30 (1995) 2463.
- [6] Y. Ohara, K. Koumoto and H. Yanagida, "Barium titanate ceramics with high piezoelectricity fabricated from fibrous particles", J. Am. Ceram. Soc. 68 (1985) C-108.
- [7] G.A. Smolenskii, "Ferroelectrics and Related Materials", Gordon and Breach, New York (1984).
- [8] L.K. Templeton and J.A. Pask, "Formation of BaTiO₃ from BaCO₃ and TiO₂ in air and in CO₂", J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 212.
- [9] A. Beauger, J.C. Mutin and J.C. Niepce, "Role and behavior of orthotitanate Ba₂TiO₄ during the processing of BaTiO₃ based ferroelectric ceramics", J. Mat. Sci. 19 (1984) 195.
- [10] J.C. Niepce and G. Thomas, "About the mechanism of the solid-way synthesis of barium metatitanate. Industrial consequences", Solid. State. Ionics. 43 (1990) 69.
- [11] P.P. Phule and S.H. Risbud, "Sol-gel synthesis of barium titanate. powders using barium acetate and titanium (IV) isopropoxide", Adv. Ceram. Mater. 3 (1988) 183.
- [12] G.J. Choi, H.S. Kim and Y.S. Cho, "BaTiO₃ particles prepared by microwave-assisted hydrothermal reaction using titanium acylate precursors", Mater. Lett. 41 (1999) 122.
- [13] C.T. Xia, E.W. Shi, W. Zhong and J. Guo, "Preparation of BaTiO₃ by the hydrothermal method", J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 1171.
- [14] S. Urek and M. Drogenik, "The hydrothermal synthesis of BaTiO₃ fine particles from hydroxide-Alkoxide precursors", J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 279.
- [15] M.M. Lencka and R.E. Riman, "Thermodynamics of the hydrothermal synthesis of calcium titanate with reference to other alkaline-earth titanates", Chem. Mater. 7 (1995) 18.
- [16] T.F. Lin and C.T. Hu, "Influence of stoichiometry on the microstructure and positive temperature coefficient of resistivity of semiconducting barium titanate ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 531.
- [17] P.K. Gallagher and F. Schrey, "Thermal decomposition of some substituted barium titanate oxalates and its effect on the semiconducting properties of the doped materials", J. Am. Ceram. Soc. 46 (1985) 567.
- [18] T.T. Fang and H.B. Lin, "Factors affecting the preparation of barium titanate oxalate tetrahydrate", J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1899.
- [19] M. Rajendran and M.S. Rao, "Formation of BaTiO₃ from citrate precursor", J. Solid. State Chem. 113 (1994) 239.
- [20] T.J. Carbone and J.S. Reed, "Microstructure development in barium titanate: effects of physical and chemical inhomogenities", Am. Ceram. Soc. Bull. 58 (1979) 512.
- [21] S. Venigalla, "Advanced materials and powders-barium titanate," Am. Ceram. Soc. Bull. 6 (2001) 63.
- [22] J. Jean and H. Wang, "Dispersion of aqueous barium titanate suspensions with ammonium salt of poly(methacrylic acid)", J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 1589.
- [23] C. Chiang and J. Jean, "Effects of barium dissolution on dispersing aqueous barium titanate suspensions", Mater.

- Chem. Phys. 80 (2003) 647.
- [24] U. Paik and V. Hackely, "Influence of solids concentration on the isoelectric point of aqueous barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2381.
- [25] S.J. Gregg and K.S.W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", second ed., Academic Press, London (1982).
- [26] H.W. Nesbitt, G.M. Bancroft, W.S. Fyfe, S.N. Karkhanis, A. Nishima and S. Shin, "Thermodynamic stability and kinetics of perovskite dissolution", *Nature* 289 (1981) 358.
- [27] S. Myhra, D. Savage, A. Atkinson and J.C. Riviere, "Surface modification of some titanate minerals subjected to hydrothermal chemical attack", *Am. Mineral.* 69 (1984) 902.
- [28] S. Kumar, V.S. Raju and T.R.N. Kutty, "Investigation on the chemical states of sintered barium titanate by X-ray photoelectron spectroscopy", *Applied Surf. Sci.* 206 (2003) 250.
- [29] M.C. Blanco Lopez, G. Fournalis and F.L. Riley, "Interaction of barium titanate powders with an aqueous suspending medium", *J. Euro. Ceram. Soc.* 18 (1998) 2183.
- [30] S. Sameshima, H. Yoshihiro and E. Yuka, "Structural change in Sm- and Nd-doped ceria under a low oxygen partial pressure", *J. Alloys and Compounds* (2005).

K C I