Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 4, August, 2005, pp. 517-524

분무열분해 공정에 의해 합성된 바륨 티타네이트 분말의 결정화 및 형태 특성

이교광*,** · 정경열* · 김중현** · 구혜영*** · 주서희*** · 강윤찬***,†

*한국화학연구원 화학소재부
305-343 대전시 유성구 장동 100
**연세대학교 화학공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 1347
***건국대학교 화학공학과
143-701 서울시 광진구 화양동 1
(2005년 1월 18일 접수, 2005년 6월 30일 채택)

Characteristics of Crystallinity and Morphology of Barium Titanate Particles Prepared by Spray Pyrolysis

Kyo Kwang Lee*,, Kyeong Youl Jung*, Jung Hyun Kim**, Hye Young Koo***, Seo Hee Ju*** and Yun Chan Kang***,†**

**Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*
***Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134, Shinchon-dong, Sodaemoon-gu, Seoul 120-749, Korea*
****Department of Chemical Engineering, Konkuk University, 1, Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea*
(Received 18 January 2005; accepted 30 June 2005)

요 약

유기 첨가물을 함유하는 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 바륨 티타네이트($BaTiO_3$) 분말을 합성하였다. 분무용액에 첨가되는 유기물의 종류 및 첨가량이 분무열분해 공정에 의해 합성된 $BaTiO_3$ 분말들의 결정구조 및 형태 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 유기 첨가물로서 구연산, 에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜을 첨가한 경우에 있어서는 유기 첨가물의 종류에 따라 하소 전후에 서로 다른 형태의 $BaTiO_3$ 분말들이 얻어졌다. 분무용액에 구연산을 첨가한 경우에 합성된 $BaTiO_3$ 분말들은 하소 후에 균일한 크기의 나노 분말들로 구성 되어진 나노 구조체를 가졌다. 분무용액에 첨가된 구연산의 양이 증가할수록 하소 후에 얻어진 분말들의 결정구조가 준안정상인 입방정상에서 정방정상으로의 상변환성이 증가하였다. 고농도의 구연산을 함유한 분무용액으로부터 합성된 $BaTiO_3$ 분말들은 하소 후에 좋은 정방정계 결정구조, 균일하며 미세한 크기 및 고표면적을 가졌다. 분무열분해 공정에 의해 합성된 $BaTiO_3$ 분말들은 밀링 공정 후에 균일한 크기 및 형태를 가졌다.

Abstract – Barium titanate ($BaTiO_3$) particles were prepared by spray pyrolysis from spray solution containing organic additives. The effects of the type and amount of organic precursors on the crystal structure and morphology of the $BaTiO_3$ particles were investigated. It was found that the morphology of $BaTiO_3$ particles before and after calcination depended on the type of organic additives such as citric acid, ethylene glycol and polyethylene glycol. Among these organic additives, citric acid was the most effective to prepare $BaTiO_3$ particles with nano-structured morphology consisting with uniform size nanometer particles after calcination. It was also found that the phase transformability of the metastable cubic phase to the tetragonal one during calcination could be improved by increasing the content of citric acid in the spray solution. As a result, $BaTiO_3$ particles prepared from spray solution containing high concentration of citric acid had good tetragonality, uniform and fine size, and high BET surface area after calcination. $BaTiO_3$ particles prepared by spray pyrolysis had nanometer size and uniform morphology after simple ball milling process.

Key words: Nanoparticle, Barium Titanate, Spray Pyrolysis, Tetragonality

1. 서 론

$BaTiO_3$는 강유전체 산화물(Ferroelectric oxide)로서 세라믹 콘덴서와 PTCR 등의 재료로 사용되는데, 최근에는 적층세라믹콘덴서(MLCC, multilayer ceramic capacitor)의 소형화 및 고성능화를 목적으로 정방정 구조를 가지는 $BaTiO_3$ 초미립자 제조에 대한 연구가 활발하게 진해되고 있다[1-3]. 과거 몇 십년 동안, 좁은 입자크기 분포와 고순도의 초미립자 $BaTiO_3$를 합성하기 위하여 졸-겔법, 침전법, 수열합성법 등과 같은 액상법들의 연구가 활발히 진행되어왔다[4-6]. 침전법은 금속염 수용액에 침전제를 반응시켜 원료분말을

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yckang@konkuk.ac.kr

합성하는 방법으로, 균일한 액상의 상태에서 원료를 혼합하므로 고상법에 비해 균일하고 순도가 높은 미립자의 분말제조가 가능하지만 하소와 볼밀링 등의 후처리가 필요하다. 그리고 금속 alkoxide를 출발물질로 하는 졸-겔법은 비교적 저온에서 합성이 이루어지며, 고순도의 미분체 제조가 가능하지만 원료물질의 가격이 비교적 비싸고 수율이 낮으며, 출발용액의 농도비를 정밀하게 조절하여야 하는 등 합성조건이 상당히 까다롭다. 또한, 원료물질의 처리조건에 따라 제조된 생성물의 Ba/Ti 비에 영향을 미치므로 제조된 세라믹스의 물성에 커다란 영향을 미친다. 수열 합성법에 의한 분말 합성은 다성분계 산화물을 합성하는데 매우 유용한 방법이다. 이 방법은 용액으로부터 원하는 분말을 직접 얻을 수 있으며, 분쇄 과정과 하소과정이 필요하지 않다. 또한 초기물질의 값이 싸고, 입자크기, 화학양론비 등을 비교적 손쉽게 제어할 수 있다.

분무열분해법은 용액을 분무시켜 미세한 액적을 만든 후 이를 건조, 분해에 의해 미분체를 만드는 공정으로 액적 하나가 작은 반응기 역할을 하여 하나의 액적에서 하나의 입자가 제조되며 공정이 간단하고 연속공정이 가능하며 scale-up이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 액적 내에서 용질이 확산할 만한 충분한 시간이 주어지지 않을 때, 가장 농도가 높은 표면에서 과포화에 의해 선택적으로 용질의 석출이 일어나기 때문에 내부가 빈 구조를 갖게 되는 단점을 가지고 있다. 이러한 입자형상을 조절하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다[7, 8]. 또한, 분무열분해법으로 나노입자를 제조하기 위하여 정전분무법, 저압 분무열분해법, 염 첨가 분무열분해법 등과 같은 방법들이 연구되어지고 있다[9-11]. Kang 등은 새로운 액적 발생 장치인 FEAG(filter expansion aerosol generator)을 개발하고 이 공정을 이용하여 나노 크기의 다양한 입자 제조에 적용하였다[12]. 또한, Xia 등은 염 첨가 분무열분해법(salt-assisted aerosol decomposition)이라는 새로운 공정을 이용하여 나노크기의 입자를 합성하였다[13]. 이러한 두 경우는 하나의 액적이 하나의 입자로 만들어지는 것이 아니고 여러개의 나노 크기의 입자로 전환되는 공정에 의해 나노 분말이 얻어진다.

본 논문에서는 분무용액에 구연산을 유기물로 첨가함으로써 나노크기의 입자를 합성할 수 있는 새로운 분무열분해 공정에 의해 대표적인 강유전체 물질인 나노 크기의 $BaTiO_3$를 합성하였다. 분무용액에 구연산을 첨가함으로서 분무열분해 공정에 의해 더욱 빈 형태의 $BaTiO_3$를 합성하는 것이다. 이러한 빈 형태의 입자가 하소과정을 거치면서 재결정화되고 나노크기의 일차입자들이 엉켜있는 나노구조를 가지게 된다. 이러한 나노구조를 가지는 전구체 분말들을 간단한 볼 밀링 공정을 통하여 최종적으로 나노 크기를 가지는 $BaTiO_3$ 분말들을 얻었다. 본 논문에서는 분무용액에 첨가 되는 유기물의 종류 및 첨가량이 얻어지는 $BaTiO_3$ 분말들의 결정성, 형태 및 크기 등에 미치는 영향 등을 관찰하였다.

2. 실 험

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 분무열분해공정의 모식도를 나타낸다. $BaTiO_3$ 분말 합성을 위한 분무열분해공정은 액적 발생부 생성된 액적이 고온의 에너지에 의하여 반응을 하는 반응부 그리고 생성된 입자를 포집하는 포집부로 구분된다. 액적 발생부는 1.7 MHz의 진동수에서 작동하는 산업용 가습기를 사용하였다. 산업용 가습기에 사용된 진동자는 액적을 발생시키는 동안 많은 열이 발생하게

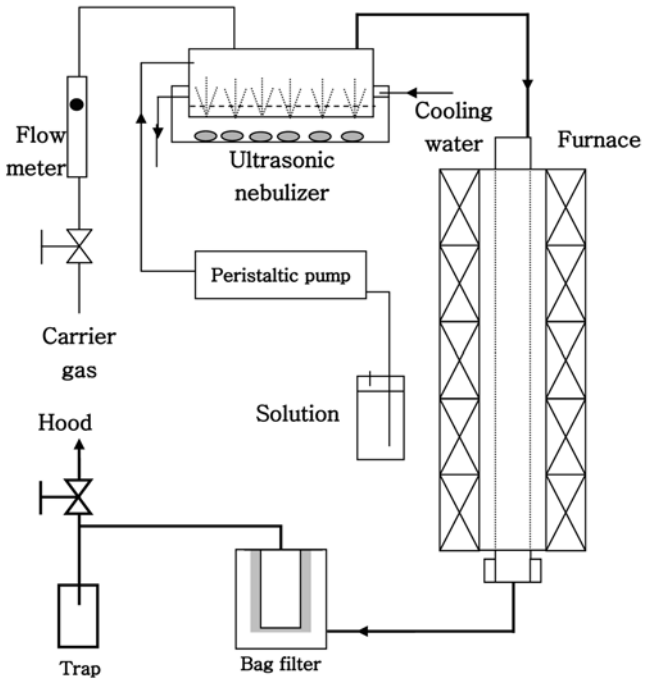

Fig. 1. The schematic diagram of ultrasonic spray pyrolysis.

되므로 진동자의 파손 및 액적 발생에 장애가 일어나게 된다. 따라서 이러한 온도상승을 막고 분무용액의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 냉각수를 연속적으로 진동자 주위에 흘려주었다. 초음파 액적 발생 장치에 의해 생성되는 액적의 평균 크기는 5 μm 이하이며 균일한 크기 분포를 가진다고 알려져 있다. 초음파 액적 발생장치에 의해 생성된 액적은 운반기체에 의해 고온의 관형 반응기로 운반되는데 운반기체로는 압축공기를 이용하였다. 6개의 초음파 진동자에 의해 발생된 다량의 액적을 반응기 내부로 원활하게 운반시키기 위해 운반기체의 유량을 40 l/min 로 고정하였으며, 반응부는 길이 1,200 mm, 외경 55 mm인 석영관을 사용하였다. 초음파 분무 장치에 의해 발생된 다량의 액적이 건조, 석출, 열분해 및 결정화가 일어나는 반응부의 온도는 1,000 ℃로 유지하였다. 분무용액은 증류수에 일정량의 질산을 첨가하고 당량비에 맞게 titanium tetraisopropoxide (TTIP, ALDRICH)와 $BaCO_3$(ALDRICH)를 첨가하여 용해하고, 유기첨가제의 영향을 관찰하기 위하여 구연산(CA, JUNSEI), 에틸렌 글리콜(EG, ALDRICH) 그리고 폴리에틸렌 글리콜(PEG, ALDRICH)을 첨가하여 제조하였다. 유기물 첨가제의 농도는 0에서 1 M까지 변화시켰다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들은 온도 900 ℃의 박스형 전기로에서 3시간 동안 하소시켰다. 하소를 통해 얻어진 분말들은 직경이 2 mm인 지르코니아 볼을 사용하여 에탄올 상에서 볼밀기를 통해 24시간 동안 분쇄하였다.

제조된 $BaTiO_3$분말들의 결정상과 결정화도를 조사하기 위하여 Rigaku Model DMAX-33 X-선 회절분석기를 사용하여 X-선 회절 패턴을 조사하였다. XRD 분석결과로부터 Scherrer's equation에 의해 결정자 크기를 계산하였다. 분말들의 크기, 크기 분포 및 형태를 관찰하기 위하여 Philips사의 XL30S FEG 주사현미경으로 관찰하였다. 분말들의 비표면적은 N_2 흡착을 이용한 BET(Micromeritics, ASAP 2400) 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

분무열분해 공정에 의해 합성된 $BaTiO_3$ 분말들의 형태 및 결정 특성은 사용된 분무용액에 따라 많은 특성 변화가 있었다. Fig. 2는 분무용액에 첨가되어진 유기물들의 종류가 분무열분해 공정에 의해 합성된 $BaTiO_3$ 분말들의 형태 특성에 미치는 영향을 나타낸다. 순수한 수용액과 유기물을 첨가한 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 얻어진 각각의 전구체 분말들을 900 ℃에서 후열처리 하여 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들의 전자현미경 사진들이다. 후열처리 온도가 800 ℃ 이하에서는 $BaTiO_3$ 분말이 입방정상의 결정 구조를 가졌다. 또한 후열처리 온도가 1,000 ℃ 이상으로 고온인 경우에 얻어진 분말들은 입자 성장이 많이 일어나고 입자들간의 응집이 많이 발생하기 때문에 본 논문에서는 후열처리 온도를 900 ℃로 고정시켰다. 순수한 수용액으로부터 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들은 일부는 구형의 형상을 가지고 있으나 대부분은 찌그러진 형태의 불규칙한 특성을 가진다. 이러한 불규칙한 특성의 $BaTiO_3$ 분말들이 얻어진 이유는 본 연구에서 적용한 운반기체의 유량이 크기 때문에 액적의 반응기 내부에서의 체류시간이 짧고 액적이 반응기 내부에서 빠르게 건조 및 분해가 일어나기 때문이다. 일반적인 실험실 수준의 반응 조건하에서는 분무열분해 공정에 의해 합성된 $BaTiO_3$ 분말들이 완벽한 구형 형상과 치밀한 구조를 가진다. 반면에 유기물들로서 구연산, 에틸렌 글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜을 첨가한 경우에 있어서는 유기 첨가물의 종류에 따라 서로 다른 형태의 $BaTiO_3$ 분말들이 얻어졌다. 분무용액에 0.2 M의 구연산을 첨가한 경우에 합성된 $BaTiO_3$ 분말들은 균일한 크기의 나노 분말들로 구성되어진 마이크론 크기의 구형 형상을 유지하고 있다. 반면에 에틸렌 글리콜을 첨가한 경우에 얻어진 분말들은 순수한 수용액으로부터 합성된 분말들과 마찬가지로 불규칙한 형상을 가지고 있다. 또한 폴리에틸렌 글리콜을 첨가한 경우에 있어서도 마이크론 크기를 가지는 입자 내부를 구성하는 일차 입자들의 분포가 불규칙하고 입자들간의 응집이 많이 일어났다. 따라서 분무열분해 공정에 의해 얻어진 분말들을 밀링하여 나노 크기의 $BaTiO_3$ 분말들을 합성하는데 있어서는 유기 첨가물로서 구연산이 가장 적합하였다.

분무열분해 공정에 의한 나노 크기의 $BaTiO_3$ 분말 합성에 있어서 유기 첨가물로서 적합한 구연산이 분말 특성에 미치는 영향을 보았다. Fig. 3은 분무용액에 첨가되어지는 구연산의 농도가 분무열분해 공정에 의해 합성되어지는 $BaTiO_3$ 전구체 분말의 형태에 미치는 영향을 나타낸다. 반응기 온도가 1,000 ℃에서 분무열분해 공정에서 얻어진 전구체 분말들은 0.6초의 짧은 체류시간 이지만 XRD 분석에서 분말들은 순수한 $BaTiO_3$ 결정을 가지고 있었다. 구연산을 첨가하지 않은 분무용액으로부터 합성된 $BaTiO_3$ 분말은 찌그러진 형태의 불규칙한 형상을 가지고 있다. 구연산의 첨가 농도가 0.2 M

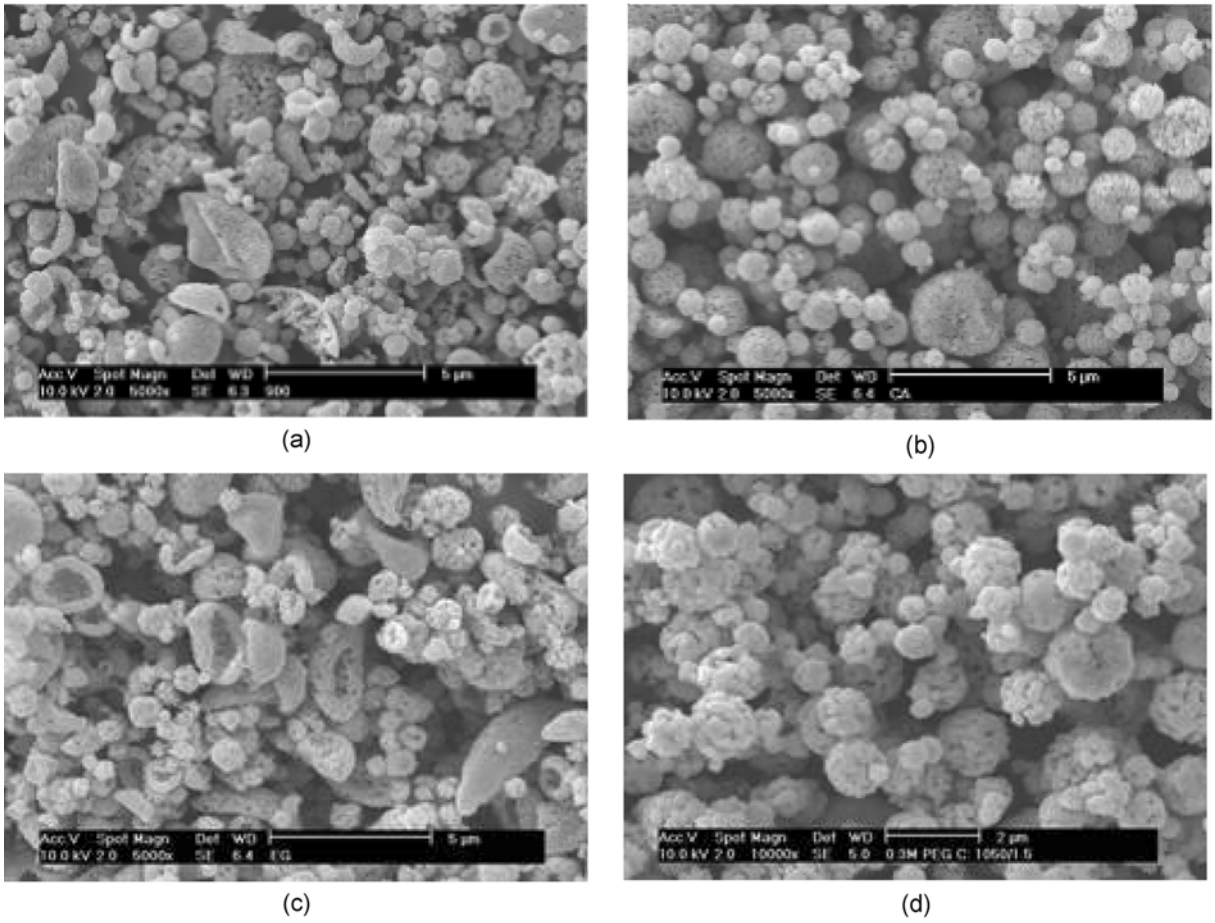

Fig. 2. SEM photographs of $BaTiO_3$ particles prepared by spray pyrolysis from different spray solutions. (a) No additive, (b) 0.2 M CA, (c) 0.2 M EG, and (d) 0.2 M PEG.

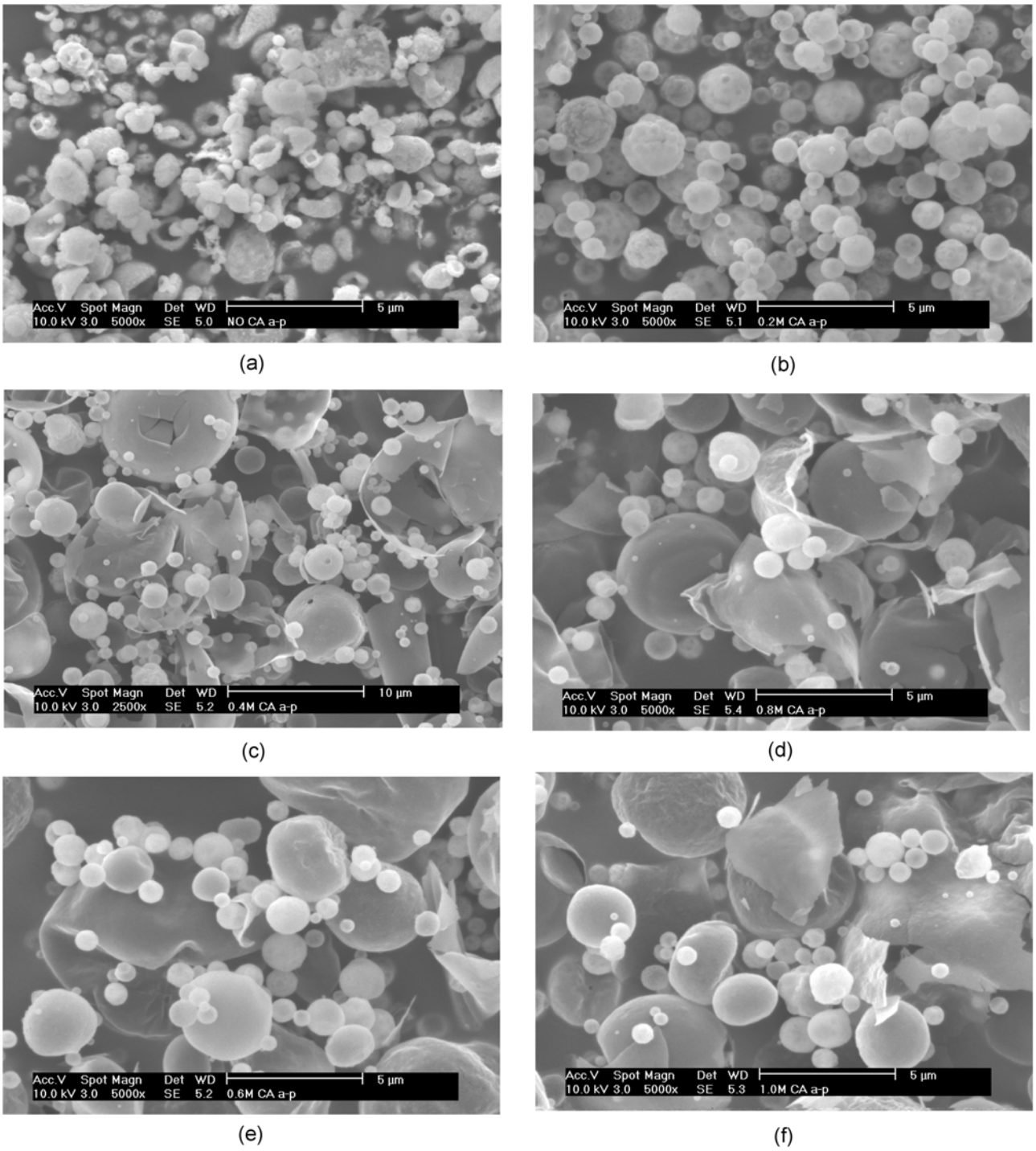

Fig. 3. SEM photographs of as-prepared particles by spray pyrolysis. (a) No additive, (b) 0.2 M CA, (c) 0.4 M CA, (d) 0.6 M CA, (e) 0.8 M CA, and (f) 1 M CA.

일 때 얻어진 분말들은 미세한 크기의 구형의 형상을 가지고 있는 반면에 농도가 0.4 M 이상에서 얻어진 분말들은 매우 속이 빈 형태를 가지고 있다. 분무용액에 첨가되어진 구연산의 농도가 증가할수록 구연산의 분해에 의해 나오는 가스에 의해 분말들이 부푼 형태를 가지게 된다. 따라서 분무용액상의 구연산의 농도가 0.4 M 이상일 때 합성된 $BaTiO_3$ 분말들은 매우 속이 빈 형태를 가지면서 매우 얇은 막으로 이루어진 구형의 형상을 가지고 있다. 또한 $BaTiO_3$ 분말들은 고온의 반응기 내부에서의 체류시간이 매우 짧기 때문에 충분한 결정화가 이루어지지 않았기 때문에 표면이 매끈한 특성을 보인다.

Fig. 4는 분무용액에 첨가되어진 구연산의 농도가 하소 온도가 900 °C일 때 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들의 형태 특성에 미치는 영향을 보여준다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 분말들의 결정 구조를 입방정계에서 정방정계로 변형시켜 주기 위해서 900 °C에서 3시간씩 후열처리 과정을 거쳤다. 분무용액에 구연산을 첨가하지 않은 경우

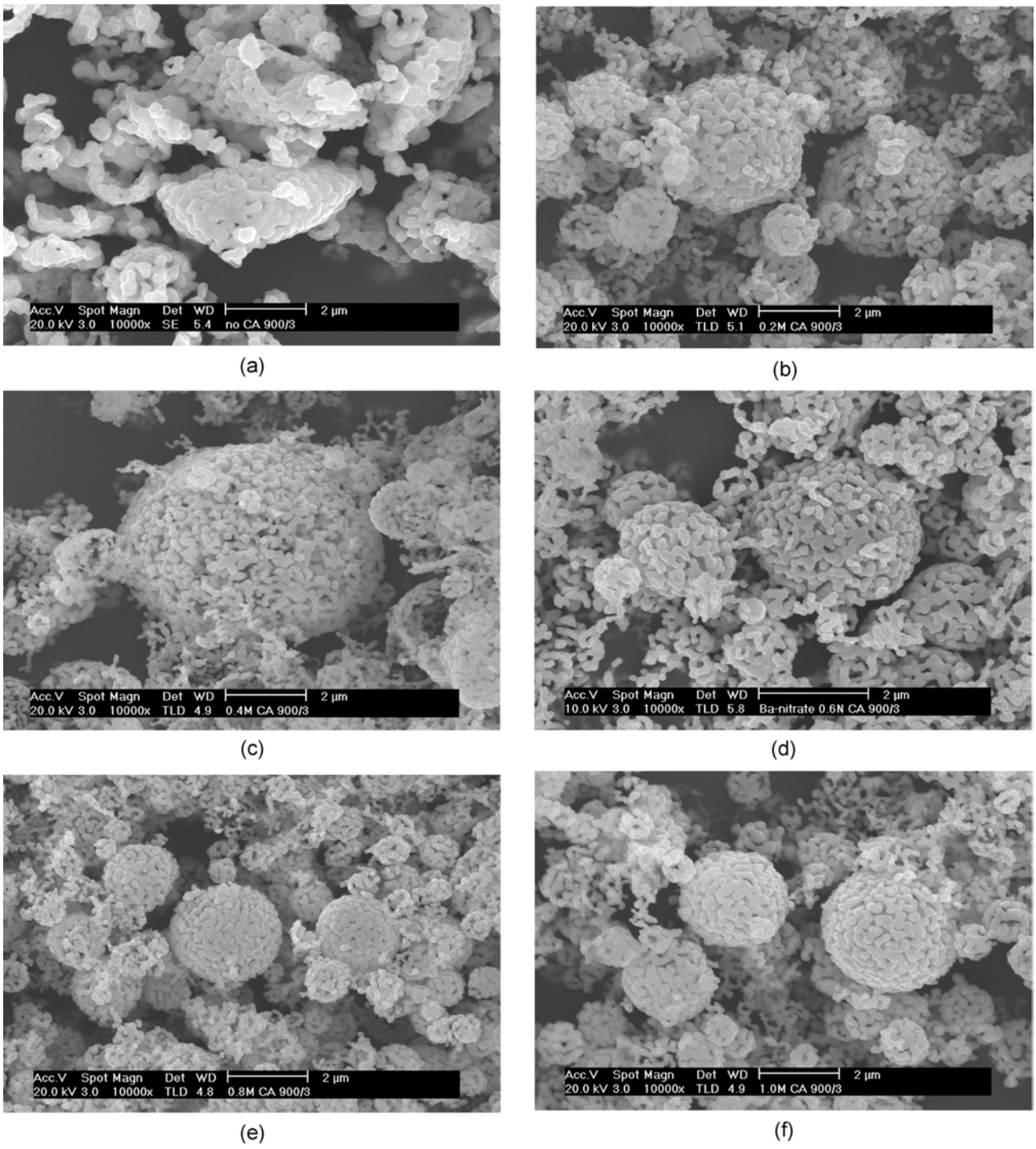

Fig. 4. SEM photographs of calcinated $BaTiO_3$ particles calcined at 900 °C for 3h. (a) No additive, (b) 0.2 M CA, (c) 0.4 M CA, (d) 0.6 M CA, (e) 0.8 M CA, (f) 1 M CA.

에 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들은 구연산을 첨가하여 얻어진 분말들에 비해 하소 후에 일차 입자의 성장이 더 일어났다. 반면에 분무용액에 구연산을 첨가하여 얻어진 분말들은 고온의 후열처리 후에 미세한 나노 크기의 일차 입자들로 이루어진 형태들을 가지고 있다. 이러한 후열처리 후의 분말들의 형태 특성 변화는 분무열분해 공정에 의해 얻어진 전구체 분말들의 특성 차이에 기인한다. 구연산이 첨가된 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 전구체 분말들은 매우 얇은 막으로 구성된 형태를 가지기 때문에 고온에서의 결정화 과정에서 미세하며 응집이 덜된 일차 입자들로 이루어진 $BaTiO_3$ 분말들이 합성되어졌다. 즉, 구연산이 첨가되었을 때 고온의 후열처리 후에 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들이 보다 미세하면서 응집이 덜 일어난 일차 입자들로 구성된 특성을 가지기 때문에 분무열분해 공정에 의한 나노 $BaTiO_3$ 분말의 합성에 적합하다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 분무용액에 첨가되어진 구연산의 첨가량이

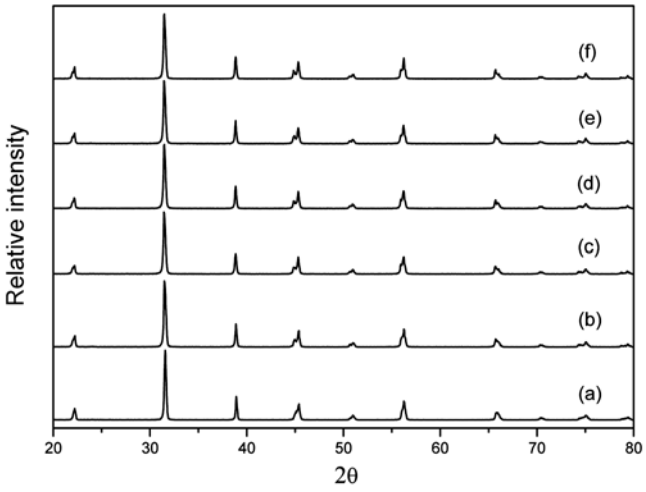

Fig. 5. X-ray diffraction spectra of calcinated $BaTiO_3$ particles. (a) No additive, (b) 0.2 M CA, (c) 0.4 M CA, (d) 0.6 M CA, (e) 0.8 M CA, (f) 1 M CA.

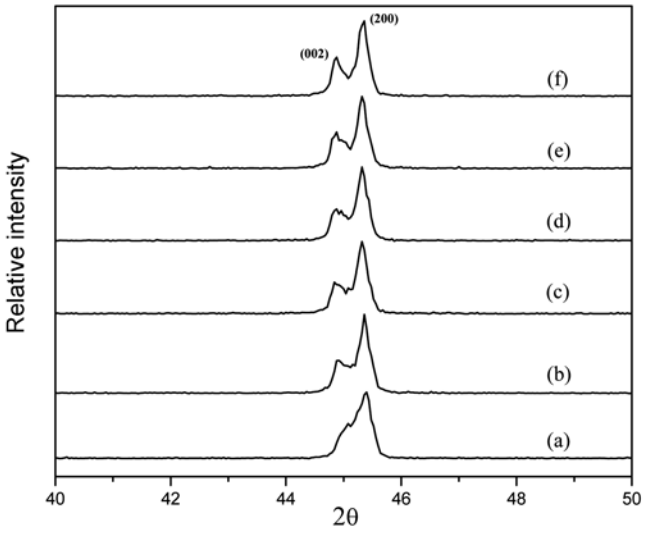

Fig. 6. X-ray diffraction traces of the (200) and (002) reflection for $BaTiO_3$ particles. (a) No additive, (b) 0.2 M CA, (c) 0.4 M CA, (d) 0.6 M CA, (e) 0.8 M CA, (f) 1 M CA.

$BaTiO_3$ 분말의 결정성에 미치는 영향을 나타낸다. 하소 온도 900 °C에서 얻어진 분말들은 구연산의 첨가 여부 및 첨가량에 무관하게 순수한 $BaTiO_3$ 상을 가지고 있으며, XRD 피크들로부터 구한 결정자 크기는 30에서 41 nm 사이로 변화하였다. 하지만 $BaTiO_3$ 분말의 유전 특성에 많은 영향을 미치는 결정 구조 특성은 Fig. 6에 보여지듯이 분무용액에 첨가되어진 구연산의 농도가 많은 영향을 미쳤다. $BaTiO_3$ 분말의 정방정상의 생성분율은 X-선 회절패턴 상의 (002)와 (200)의 상대 강도비를 비교하여 계산할 수 있다[14]. Li 등의 보고에 의하면 $BaTiO_3$상 내의 입방정상과 정방정상의 비율이 같을 경우 표준 회절강도로부터 (200)의 상태 강도가 (002)보다 3배 크다고 확인하여 정방정의 분율 계산을 위한 다음과 같은 간단한 산술식을 제안하였다[14]. $\alpha=3\Pi_{(002)}/(3\Pi_{(002)}+\Pi_{(200)})$ 여기서 α는 정방정상의 분율이며, $\Pi_{(002)}$ 및 $\Pi_{(200)}$은 각각 (002) 및 (200) 회절피크의 강도를 나타낸다. 이러한 방법으로 계산된 $BaTiO_3$ 분말의 정방정상의 분율은 같은 하소 온도에서 분무용액에 구연산의 첨가량이 높을수록 증가하였다.

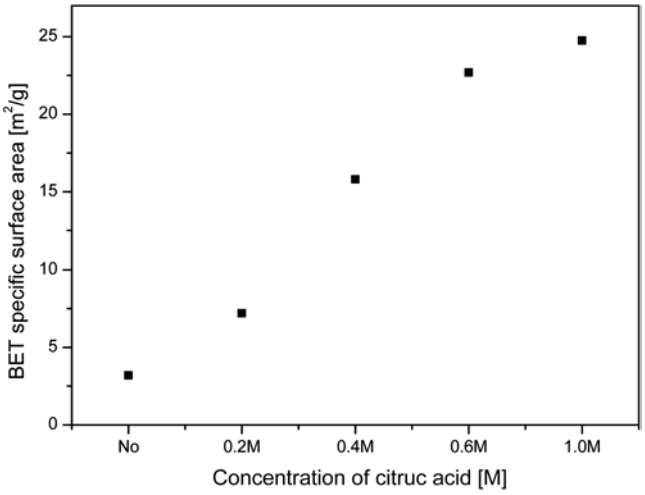

Fig. 7. BET surface areas of the $BaTiO_3$ particles.

분무용액에 첨가 되어진 구연산의 첨가량은 $BaTiO_3$ 분말들의 비표면적에도 많은 영향을 미쳤다. Fig. 7은 분무열분해 공정에 의해 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들의 비표면적을 나타낸다. 하소 온도 900 °C에서 얻어진 분말들은 구연산의 첨가량이 0일 때 비표면적의 값이 3.2 m^2/g인 반면에 구연산의 첨가량이 1 M일 때는 비표면적이 24 m^2/g로 증가하였다. 분무열분해 공정에 의해 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들의 밀링 특성을 알아보기 위해 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀링 공정에 의해 $BaTiO_3$ 분말들을 분쇄하였다. Fig. 8은 분무용액의 첨가량에 따라서 하소 및 볼밀링 후에 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들의 전자현미경 사진들이다. 구연산을 첨가하지 않은 분무용액으로부터 얻어진 $BaTiO_3$ 분말들은 500 nm 정도의 큰 입자들과 200 nm 정도의 미세한 입자들이 혼재 되어 있다. 반면에 분무용액에 구연산을 첨가하여 제조된 $BaTiO_3$ 분말들은 밀링 공정후에 균일한 크기 분포를 가지고 있다. 즉, 분무용액에 구연산을 첨가해 줌으로서 하소 및 밀링 공정을 거쳐 150 nm의 미세한 크기를 가지는 $BaTiO_3$ 분말들의 합성이 가능함을 보여준다.

4. 결 론

분무용액에 구연산을 유기첨가제로 사용한 분무열분해 공정에 의해 MLCC등에서 강유전체 물질로 사용이 가능한 나노크기의 $BaTiO_3$ 분말들을 제조하였다. 유기 첨가제가 첨가되지 않은 분무용액으로부터 분무열분해 공정에 의해 합성된 $BaTiO_3$ 분말들은 하소 및 밀링 공정 후에 불규칙한 형태 및 크기 분포를 나타내었다. 반면에 분무용액에 첨가 되어진 구연산은 하소 및 밀링 공정 후에 크기 분포가 균일한 150 nm의 $BaTiO_3$ 분말들이 얻어지도록 하였다. 또한 구연산은 $BaTiO_3$ 분말들의 상전이 특성에도 많은 영향을 미쳤다. 분무용액에 구연산의 첨가량이 증가할수록 얻어지는 $BaTiO_3$ 분말들의 결정 구조에서 정방정상의 분율이 증가하였다. 분무열분해 공정에 의해 합성되는 정방정상을 갖는 나노 크기의 $BaTiO_3$ 분말들은 다양한 응용 분야에서 유전체 분말로서 적용이 가능할 것이다.

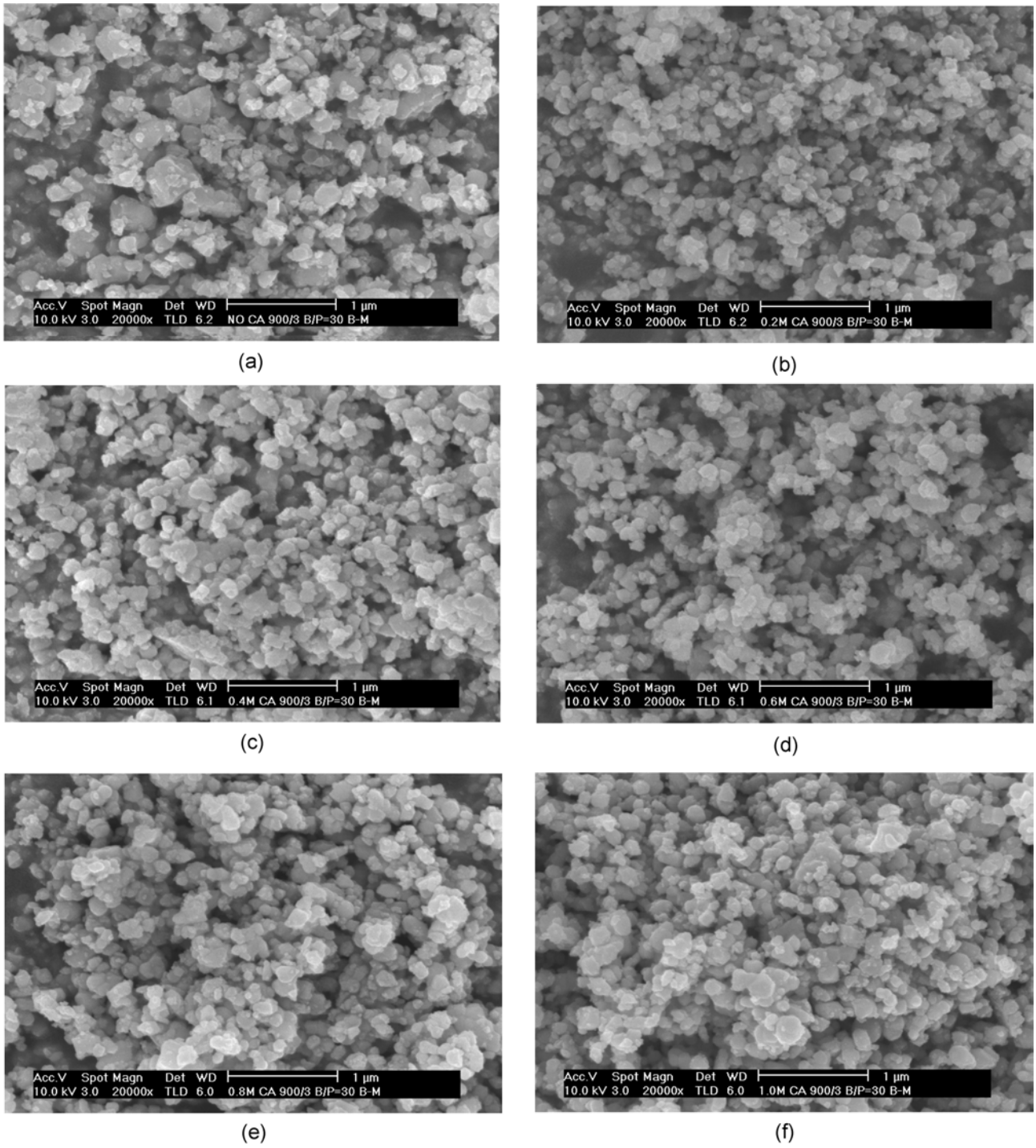

Fig. 8. SEM photographs of $BaTiO_3$ particles after ball milling. (a) No additive, (b) 0.2 M CA, (c) 0.4 M CA, (d) 0.6 M CA, (e) 0.8 M CA, (f) 1 M CA.

참고문헌

1. Nowotny, J. and Rekas, M., *Electro. Ceram. Mater.*,(1992).
2. Newalkar, B. L., Komarneni, S. and Katsuki, H., "Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders," *Mater. Res. Bull.*, **36**, 2347-2355(2001).
3. Maison, W., Kleeberg, R., Heimann, R. B. and Phanichphant, S., "Phase Content, Tetragonality, and Crystallite Size of Nanoscaled Barium Titanate Synthesized by the Catecholate Process: Effect of Calcination Temperature," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 127-132 (2003).
4. Gijp, S., Emond, M. H. J., Winnubst, A. J. A. and Verweij, H., "Preparation of $BaTiO_3$ by Homogeneous Precipitation," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**(9), 1683-1690(1999).
5. Shin, H. S. and Lee, B. K., "Preparation of Barium Titanate Powders by Oxalate Process," *Bull. Kor. Ceram. Soc.*, **10**(2), 173-181(1995).
6. Urek, S. and Drofenik, M., "The Hydrothermal Synthesis of $BaTiO_3$

Fine Particles from Hydroxide-Alkoxide Precursors," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**(4), 279-286(1998).
7. Roh, H. S., Kang, Y. C. and Park, S. B., "Morphology and Luminescence of $(GdY)_2O_3$:Eu Particles Prepared by Colloidal Seed-Assisted Spray Pyrolysis," *J. Colloid Inter. Sci.*, **228**, 195-199 (2000).
8. Kim, E. J., Kang, Y. C., Park, H. D. and Ryu, S. K., "UV and VUV Characteristics of $(YGd)_2O_3$:Eu Phosphor Particles Prepared by Spray Pyrolysis from Polymeric Precursors," *Mater. Res. Bull.*, **38**, 515-524(2003).
9. Lenggoro, I. W., Okuyama, K., De la Mora, J. F. and Tohge, N., "Preparation of ZnS Nanoparticles by Electrospray Pyrolysis," *J. Aerosol Sci.*, **31**(1), 121-136(2000).
10. Lenggoro, I. W., Itoh, Y., Iida, N. and Okuyama, K., "Control of Size and Morphology in NiO Particles Prepared by a Low-Pressure Spray Pyrolysis," *Mater. Rese. Bull.*, **38**(14), 1819-1827(2003).
11. Itoh, Y., Lenggoro, I. W., Okuyama, K., Madler, L. and Pratsinis, S. E., "Size Tunable Synthesis of Highly $BaTiO_3$ Nanoparticles Using Salt-Assisted Spray Pyrolysis," *J. Nano. Res.*, **5**, 191-198(2003).
12. Kang Y. C. and Park, S. B., "A High-Volume Spray Aerosol Generator Producing Small Droplets for Low Pressure Application," *J. Aerosol Sci.*, **26**, 1131-1138(1995).
13. Xia, B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K., "Novel Route to Nanoparticle Synthesis by Salt-Assisted Aerosol Decomposition," *Adv. Mater.*, **13**, 1579-1582(2001).
14. Li, C., Chen, Z., Cui, D., Zhu, Y., Lu, H., Dong, C., Wu, F. and Chen, H., "Phase Transition Behavior of $BaTiO_3$ Thin Films Using High-temperature X-ray Diffraction," *J. Appl. Phys.*, **86**, 4555-4558(1999).