

## 육방정 질화붕소 나노입자 합성 및 열전도성 복합체 응용

정재용<sup>a,b</sup> · 김양도<sup>b</sup> · 신평우<sup>c</sup> · 김영국<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>재료연구소 분말/세라믹연구본부, <sup>b</sup>부산대학교 재료공학과, <sup>c</sup>창원대학교 신소재공학부

## Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Nanocrystals and Their Application to Thermally Conductive Composites

Jae-Yong Jung<sup>a,b</sup>, Yang-Do Kim<sup>b</sup>, Pyung-Woo Shin<sup>c</sup>, and Young-Kuk Kim<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Powder&Ceramics Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

<sup>b</sup>Department of Material Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Korea

<sup>c</sup>Department of New Material Engineering, Changwon National University, Changwon, 51140, Korea

(Received November 13, 2016; Revised December 5, 2016; Accepted December 8, 2016)

**Abstract** Much attention has been paid to thermally conductive materials for efficient heat dissipation of electronic devices to maintain their functionality and to support lifetime span. Hexagonal boron nitride (h-BN), which has a high thermal conductivity, is one of the most suitable materials for thermally conductive composites. In this study, we synthesize h-BN nanocrystals by pyrolysis of cost-effective precursors, boric acid, and melamine. Through pyrolysis at 900°C and subsequent annealing at 1500°C, h-BN nanoparticles with diameters of ~80 nm are synthesized. We demonstrate that the addition of small amounts of Eu-containing salts during the preparation of melamine borate precursors significantly enhanced the crystallinity of h-BN. In particular, addition of Eu assists the growth of h-BN nanoplatelets with diameters up to ~200 nm. Polymer composites containing both spherical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70 vol%) and Eu-doped h-BN nanoparticles (4 vol%) show an enhanced thermal conductivity ( $\lambda \sim 1.72$  W/mK), which is larger than the thermal conductivity of polymer composites containing spherical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70 vol%) as the sole fillers ( $\lambda \sim 1.48$  W/mK).

**Keywords:** Hexagonal boron nitride, Nanocrystal, Synthesis, Thermal conductivity, Europium

### 1. 서 론

전자기기의 소형화 및 고기능화 등을 목적으로 기기 내부에 발열 소자들이 밀집되어 효율적으로 냉각하는 방법이 최근 요구되고 있다. 전자기기 작동 중 발생하는 열이 지속적으로 증가하게 되면 치명적인 열 손상 및 기기의 사용 수명이 줄어 드는 문제점이 발생한다[1-3]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 높은 열전도도를 가지는 열전도성 소재가 요구되며 산화 알루미늄(aluminum oxide; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화마그네슘(magnesium oxide; MgO), 질화알루미늄(aluminium nitride; AlN)이나 육방정 질화붕소(hexagonal boron nitride; h-BN) 등이 주로 사용되고 있다[4, 5]. 특히

h-BN은 고온에서의 안정성, 강한 경도, 산에 뛰어난 내식성, 약 5.5 eV의 넓은 밴드갭(band gap), 높은 전기절연성을 가질 뿐만 아니라 흑연과 유사한 층상구조를 가지고 있으며, 층방향으로 300 W/mK 이상의 높은 열전도성을 가지는 장점이 있어 절연 충전재, 방열타일, 내화물 등 구조용 세라믹스 뿐만 아니라 고휘도 LED 등 다량의 열을 발산하는 전자소자의 방열기판 및 열전도 소재로 활용되고 있다[6]. 또한 고열전도성 분말을 필러로 함유하고 있는 열전도성 복합체는 유연성을 가지면서도 높은 열전도도를 나타내므로 복잡한 형상을 가지는 전자부품의 계면에서의 열저항을 줄이기 위한 용도로 사용되고 있다[7-9]. 높은 열전도성을 가지는 열전도성 복합체 합성을 위해서

\*Corresponding Author: Young-Kuk Kim, TEL: +82-55-280-3343, FAX: +82-55-280-3391, E-mail: voice21@kims.re.kr

는 높은 열전도도를 나타내는 고열전도성 분말의 필요성이 크며, 분말의 열전도 특성은 많은 경우 분말 자체의 결정성 및 결정결합에 따라 변화한다[10]. 따라서 결정성이 우수하고 결합이 적은 h-BN 분말의 합성이 요구된다. h-BN 합성을 위해 Qui 등은 산화붕소(boron oxide)에 PVB(polyvinyl butyral)용액을 첨가하여 전구체를 만든 뒤 방사 후 질화 열 처리 과정을 거쳐 약 100 nm 크기의 BN 섬유를 합성하였다[11]. 또한 Alkoy 등은 산화붕소(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 암모니아 (NH<sub>3</sub>)가스 분위기에서 900°C 온도로 열 처리하여 t-BN (turbostratic-boron nitride)를 만든 후 다시 1500°C로 열 처리하여 h-BN을 합성하여 h-BN의 결정성이 강화 되었음을 보고하였다[12]. 그러나 후열처리만으로는 결정성 강화 효과가 제한적이며, 후열처리 온도를 유지하면서도 이중원소 첨가 등을 통한 결정성 제어 등 추가적인 노력이 요구된다. 일례로 최근에는 질화 붕소 내에 희토류 원소들을 첨가하여, 형광특성을 향상시키려는 연구가 수행되고 있으나, 아직 결정성 향상을 위한 분석은 진행되지 않고 있다[13]. 본 연구에서는 열 전도도가 뛰어나고 결정성이 우수한 h-BN을 합성하기 위하여 저가 원료 소재인 붕산(boric acid)과 멜라민(melamine)을 증류수에 녹여 전구체를 만들고 온도 변화에 따른 h-BN의 결정성 변화를 관찰하였다. 더불어 이중원소로 Eu를 첨가하여 h-BN의 입성장 및 결정성에 미치는 영향을 분석하였다. 이후, 결정성이 뛰어난 h-BN을 활용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BN-PDMS (polydimethylsiloxane) 복합체를 제작한 후 열 전도도를 측정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 전구체 준비와 열 처리 변화에 따른 합성

본 연구의 실험 방법 및 순서를 그림 1(a)에 간략하게 도식화하였다. 우선 h-BN을 합성하기 위하여 우선 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, ≥98.5%) 0.07 mol과 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>(Sigma-Aldrich, 99%) 0.01 mol을 120 ml의 증류수에 완전히 녹인 후 교반하면서 증류수를 완전 증발시킨다. 이때 Eu 첨가를 위해서는 붕산 대비 1 mol%의 Eu 아세트산염(Europium acetate hydrate, Sigma-Aldrich, 99.9%)을 용액 중에 첨가하였다. 증류수가 증발 되면서 melamine borate 부가생성물 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>·H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)이 형성 되는데 이 혼합물을 80°C 건조기에서 24 시간 완전 건조를 실시한다. 건조된 혼합물을 알루미늄 도가니에 담아 질소 분위기인 수평 관상로(DWF1, DW science, Korea)에서 900, 1100, 1200, 1300°C(5°C/min)에서 1 시간 동안 열 처리 후 특성을 분석하였고 900°C에서 열처리한 분말을 증류수로 세척한 후 80°C 건조기에서 건조하였다. 이후 결정성 강화를 위하여 1500°C 온도에서 유지 시간

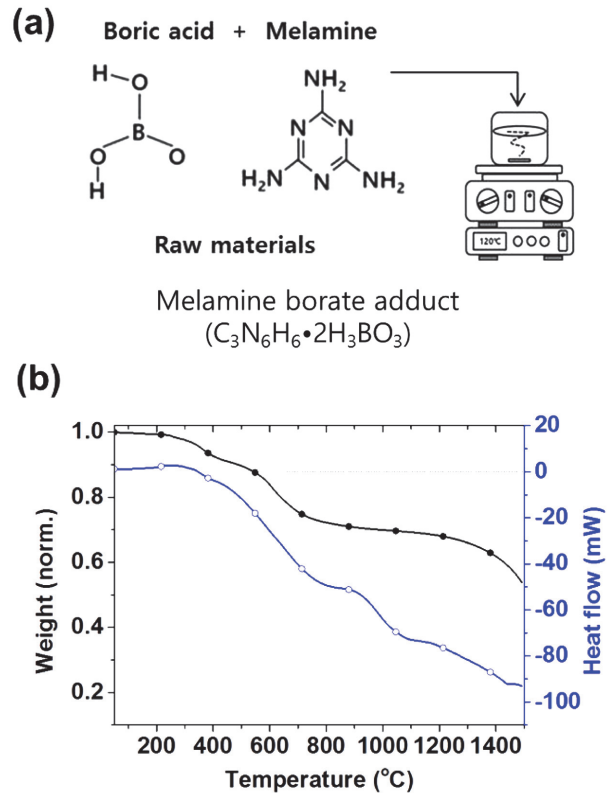


Fig. 1. (a) Schematic of preparing melamine borate adduct and (b) Thermal analysis of melamine borate adduct under nitrogen atmosphere.

을 변경하여 열처리를 실시하였다.

### 2.2. 고분자 복합체의 제작

합성된 h-BN 분말을 구상 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(45 um, DAW-45, Denka, Japan), PDMS(Polydimethylsiloxane, sylgard 184, Dow coming, USA)와 함께 centrifugal mixer(ARM-310, Thinky, Japan)를 활용하여 혼합하고 테프론(Teflon) 재질의 가로 10 mm, 세로 10 mm, 깊이 2 mm 크기의 정방형 몰드에 성형 후 80°C 건조기에서 24시간 경화를 실시하였다. 경화된 시편은 아르키메데스(Archimedes principle) 원리를 사용하여 비중(specific gravity) 측정 후 열전도도 분석을 실시하였다.

### 2.3. 특성 분석

열중량분석 및 시차열분석기(SETSYS Evolution TG-DTA 24, SETRAM, France)를 이용하여 상온에서 1500°C까지 5°C/min.의 속도로 가열하면서 전구체인 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>6</sub>·H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 열분해 특성을 분석하였다. 또한 합성 된 h-BN의 결정화 특성을 분석을 위하여 X-선 회절 분석기(XRD Rigaku D-max 2500, Japan)를 사용하였고 합성 전 후 및 온도에 따른 시편 변화를 관찰하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분

광 광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, ID5 ATR, Sinco-Nicolet)을 사용하였다. 또한 전계 방사형 투과 현미경(Field Emission Transmission Electron Microscope, JEM 2100F, JEOL)를 통하여 합성된 h-BN의 크기 및 형상 등을 분석하였다. 마지막으로 고분자 복합체의 열확산도(thermal diffusivity), 열전도도(thermal conductivity)와 같은 열적 특성 분석은 LFA-467(Hyper Flash, NETZSCH, Germany) 장비를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$H_3BO_3$ 과  $C_3H_6N_6$ 의 수용액을 혼합한 후 건조하여 분자 간의 수소결합을 통해  $C_3H_6N_6 \cdot H_3BO_3$ 을 얻을 수 있었으며 [14, 15], 상기 물질의 열분해 특성을 분석하기 위해 열중량 분석 및 시차 열분석을 수행하였다. 그림 1(b)에는 준비된  $C_3H_6N_6 \cdot H_3BO_3$ 의 열분석결과를 나타내었다. 200~400°C에서 중량감소가 발생하며 이들은  $H_3BO_3$ 로부터 물분자 분리(~300°C) 및  $C_3H_6N_6$  자체의 승화(sublimation) 등에 기인하는 것으로 판단된다. 온도를 더 높이는 경우, 600~800°C에서 급격한 중량 감소가 관찰되며 이 구간에서  $C_3H_6N_6 \cdot H_3BO_3$ 의 열분해에 의하여 BN이 형성되는 것으로 보인다. 이후 중량 감소가 완만하게 증가하다가 1500°C 근처에서는 급격한 중량 감소가 발생하는데 이는 생성된 BN에서 질소가 탈착되는 것에 기인하는 것으로 판단된다[16].

좀 더 정확한 열분해 특성 판단을 위해 다양한 온도에서 열처리 후 생성물의 X선 회절 분석을 진행하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다. X선 회절 분석 결과 900°C에서 열처리한 시료의 경우 증류수 세척 후에도 잔류  $B_2O_3$ 가 관찰되며 매우 회절 피크의 반가폭은 넓으나 거의 육방정 질화붕소의 회절각과 유사한 회절각에서 X선 회절 피크가 발생하였다. 또한, 열처리 온도가 올라감에 따라 회절 피크의 반가폭이 감소하며 좀 더 뚜렷한 피크 모양을 관찰할 수 있었다. 즉,  $C_3H_6N_6 \cdot H_3BO_3$ 의 열분해를 통해 h-BN이 형성되는 것을 확인할 수 있었으며, 형성된 h-BN의 결정성은 열처리 온도가 올라감에 따라 향상되는 것으로 보인다. 그러나 1300°C에서 열처리한 시료의 경우 여러 개의 회절피크가 관찰되며 이는 시료 내에서 미반응물 간의 고온반응에 따른 다양한 부생성물이 존재하기 때문인 것으로 보인다. 이상의 결과에서  $C_3H_6N_6 \cdot H_3BO_3$ 의 열분해를 통해 h-BN을 제조할 수 있다는 점이 확인되었으며, 열분해 온도 향상으로 어느 정도 h-BN의 결정성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

생성되는 h-BN의 결정성을 좀 더 향상시키기 위해 우선 900°C에서 전구체를 열분해하여 결정성이 낮은 h-BN을 제조하고, 증류수를 이용한 세척을 통해 미반응 잔류물 등

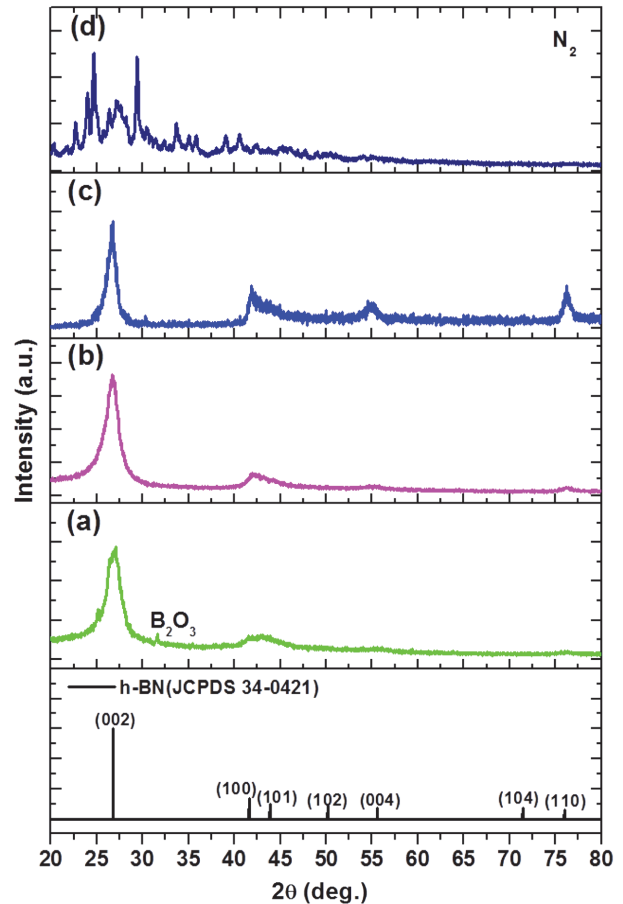


Fig. 2. XRD patterns of the samples after pyrolysis at various temperatures under nitrogen atmosphere: (a) 900°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C.

을 제거하였으며, 이후 1500°C에서 1시간 동안 결정화 열처리를 수행하였다. 그림 2(a)에는 형성된 h-BN 분말의 적외선 분광을 나타내었다. 복잡한 분자 구조로 인해 여러 개의 흡수피크로 구성된  $C_3H_6N_6 \cdot H_3BO_3$  전구체의 적외선 분광에 비하여 900°C에서 열분해된 시료의 경우 흡수피크의 숫자가 줄고 BN의 격자진동과 관련된 800  $cm^{-1}$ , 1400  $cm^{-1}$ 의 흡수피크가 발달하는 것을 볼 수 있다[17]. 그런데 해당 시료의 경우 3000~3500  $cm^{-1}$ 의 구간에 걸쳐 넓은 흡수 피크가 관찰되며 이것은 시료 내에 OH기가 존재하기 때문으로 판단된다. 1500°C에서 후처리된 시료의 경우에는 900°C에서 열분해된 시료와 유사하지만 OH기 관련 흡수피크가 거의 사라졌으며, 상용 h-BN의 적외선 분광과 거의 유사한 스펙트럼 형태를 나타내고 있다. 따라서 열분해 후 h-BN에 결합된 산소 또는 수산화기는 고온 후열처리 후 거의 제거되는 것으로 보인다. 또한 X선 회절 분석 결과(그림 3(b)) 1500°C에서 후처리된 시료의 경우 순수한 h-BN에 부합하는 회절 패턴을 나타내며 900°C

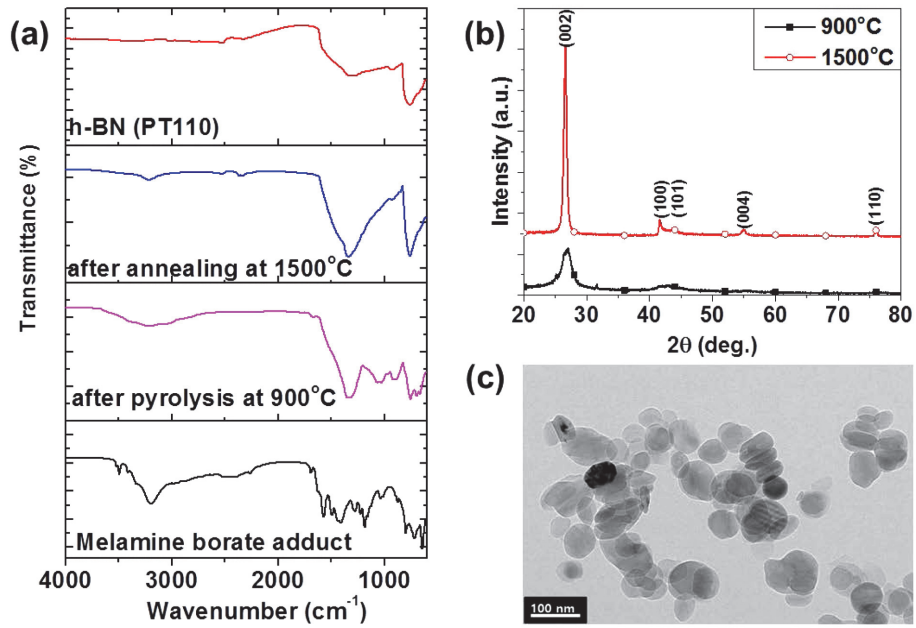


Fig. 3. (a) FT-IR spectra of melamine borate adduct treated with various condition, a spectrum of commercially available BN is also shown for comparison; (b) XRD profiles of products after pyrolysis at 900°C and further annealing at 1500°C; (c) A TEM image of h-BN after annealing at 1500°C.

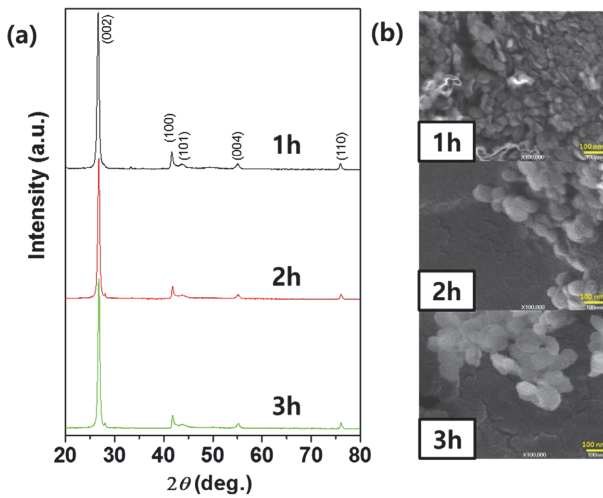


Fig. 4. (a) X-ray diffraction profiles and (b) SEM images of BN after pyrolysis at 900°C and prolonged annealing with different dwelling time at 1500°C.

에서 열분해된 시료에 비하여 매우 좁은 회절 피크를 보여주고 있다. 이에 따라 1500°C에서 후열처리를 통해 h-BN의 결정성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. TEM 을 이용한 분석결과 그림 3(c)와 같이 후열처리 후 50~80 nm 크기의 판상형 h-BN을 확인할 수 있다.

한편, 그림 4에는 1500°C에서 진행되는 후열처리 시간을 변경하여 얻어진 시료의 X선 회절 분석결과를 나타내었으며, 이때 후열처리 시간을 증가시켜도 새로운 회절 피

Table 1. Lattice spacing ( $d_{(002)}$ ) and full width at half maximum (FWHM) of (002) peaks of h-BN after prolonged annealing at 1500°C with different time.

Time (hour)	$d_{(002)}$ (Å)	FWHM (deg.)
1	3.338	0.466
2	3.325	0.552
3	3.319	0.589
1(Eu-doped)	3.342	0.210

크는 관찰되지 않았다. 다만, 후열처리 시간 증가에 따라 회절 피크의 위치가 이동하여 면간거리가 감소하였으며 반가폭 역시 변화하였다. 표 1에는 후열처리 시간에 따른 회절 피크의 변화를 나타내었으며, 특히 반가폭의 경우 후열처리 시간이 길어짐에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 후열처리 시간이 길어짐에 따라 h-BN의 결정성이 오히려 저하되는 것을 알 수 있다. 이러한 결정성 변화의 원인은 고온에서 장시간 h-BN을 유지함에 따라 발생하는 질소 탈착에 의한 BN의 분해에 기인하는 것으로 생각되며, 1500°C 근처에서의 급격한 질량 감소가 관찰되는 열 분석 결과와도 부합한다(그림 1(b)). 또한 FE-SEM을 이용하여 시료 입자의 형상 및 크기를 분석한 결과를 그림 4(b)에 나타내었으며 1500°C에서 후열처리 시간이 증가함에 따라 입자 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 1시간의 열처리 조건에서는 50~70 nm 정도의 h-BN 입자가 합성된 반면에 3시간까지 후열처리 시간을 증진시키면, 120~

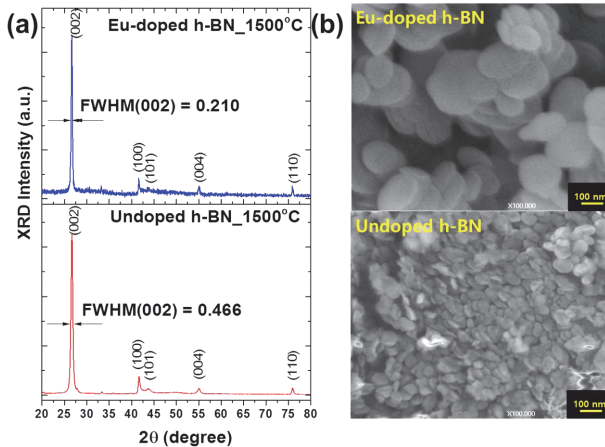


Fig. 5. (a) X-ray diffraction profiles and (b) SEM images of Eu-doped and undoped BN after pyrolysis at 900°C and subsequent annealing at 1500°C.

150 nm 정도로 입자 크기가 증가하였다. 이러한 입자 크기 증가는 아마도 질소 탈착에 따른 결합 증가 및 그에 따른 물질 확산 속도 변화 등에 기인하는 것으로 추측되나 추후 이에 대한 자세한 연구가 필요할 것으로 보인다.

더불어 본 연구에서는 희토류 원소인 Eu를 도입하여 h-BN의 상생성에 대해 분석하고자 하였다. Eu는 입방정 BN 또는 BN 나노튜브에 첨가되어 가시광 영역의 형광을 일으키는 것이 보고되어 있으며, Eu는 질화물 형광체에서와 유사하게 질소분위기에서는  $\text{Eu}^{2+}$ 의 형태로 존재할 것으로 예상되며 이러한 이종 첨가제 도입에 따른 소량의 결합 형성이 상생성에 영향을 끼칠 것으로 예상하였다[13, 18, 19]. 혼합 수용액으로부터 얻어진 전구체를 900°C 열 처리 후 질소 분위기의 1500°C에서 1시간 유지하고 증류수로 세척한 결과 Eu 첨가 여부에 상관없이 거의 유사한 외관의 백색 분말 제조가 가능하였으며, 그림 5에는 해당 시료의 X선 회절분석 및 FE-SEM 분석 결과를 나타내었다. X선회절 분석결과 (002) 면의 면간 거리는 Eu 첨가 여부에 상관없이 3.34Å로 거의 일정하였으나, 반가폭의 경우 첨가전의 0.466에 비하여 절반 이하인 0.210으로 크게 감소하였다. 더불어 입자크기의 경우 SEM 분석 결과 첨가 전 지름이 50~70 nm 가량 되었던 데 비하여, Eu 첨가 후 200 nm 이상으로 향상되는 결과를 얻었다. 즉, 소량의 Eu를 h-BN 합성 공정에 첨가하는 경우 결정화도가 향상되고 입자의 성장이 촉진되는 결과를 얻을 수 있었다.

$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ 의 열분해 및 결정화 후열처리를 통해 얻은 h-BN 분말은 고열전도성 소재로 고분자 복합체에 첨가되면 복합체의 열전도특성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다 [20-22]. 그림 6에는 구상  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (DAW-45, Denka)를 열전도성 필러로 함유하는 실리콘 계 고분자 복합체에 본 연구에

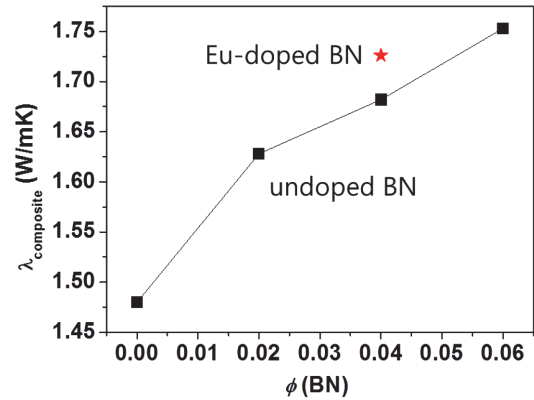


Fig. 6. Thermal conductivity of spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based polymer composites containing different volume fraction of h-BN ( $\phi$  (BN)). A polymer composite containing Eu-doped BN shows higher thermal conductivity than composites containing undoped BN at  $\phi$  (BN) = 0.04.

서 열분해 및 결정화 후열처리로 얻어진 h-BN 분말을 소량 첨가하여 복합체의 열전도도를 측정할 결과를 나타내었다. 이때 사용한 실리콘 계 고분자는 poly(dimethylsiloxane) (Sylgard 184, Dow Corning)을 사용하였다. 예측한 바와 같이 h-BN의 첨가량을 증가시키에 따라 복합체의 열전도도를 1.48 W/mK에서 1.68 W/mK까지 향상시킬 수 있었다. 더불어 Eu 첨가된 h-BN을 사용한 경우에도 거의 유사한 수준의 열전도성을 나타내었으며 복합체 내 h-BN의 부피분율 ( $\phi$ (BN))이 0.04 인 경우 1.72 W/mK의 열전도도를 나타내었다. 향후 질화붕소 투입량을 최적화시켜 상용 수준 (2~5 W/mK)의 열전도도 특성을 가지는 고분자 복합체 제조가 가능할 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

$\text{H}_3\text{BO}_3$ 와  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 를 증류수에 녹여 만든  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{H}_3\text{BO}_3$ 의 열분해 및 결정화 특성을 조사하여 결정화도가 높은 육방정 질화붕소 나노입자를 합성하고자 하였다. XRD 측정 결과로부터, h-BN은 열 처리 온도 900°C에서 전처리 후 1500°C 온도에서 1시간 유지 시, 결정화가 가장 뛰어나게 확인할 수 있었다. 또한 적외선 분광 분석을 통하여 합성공정에서 OH기의 함유량이 감소하여 최종 후열처리 후에는 거의 관찰되지 않음을 알 수 있었으며, 1500°C에서 장시간 후열처리 하는 경우 h-BN 나노입자의 결정화도가 저하되는 현상을 관찰하였다. 또한  $\text{Eu}^{2+}$ 의 첨가에 의해 h-BN의 결정성을 향상시킬 수 있었으며, 지름 200 nm 가량의 판상 h-BN 나노입자의 제조가 가능함을 확인하였다. 또한  $\phi$ (BN) = 0.04의 부피분율로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PDMS 고분자

복합체에 h-BN을 첨가하여 복합체의 열전도도를 1.48 W/mK에서 1.72 W/mK까지 향상시킬 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 재료연구소의 기본사업(고연성 고열전도 유기 복합 열계면소재 기술)과 2015~2016년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행되었습니다.

### References

- [1] S. Y. Wu, Y. L. Huang, C. C. M. Ma, S. M. Yuen, C. C. Teng and S. Y. Yang: *Compos. A*, **42** (2011) 1573.
- [2] Y. Nagai, and G. C. Lai: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105** (1997) 197.
- [3] P. A. Hochstein: United States, US 5857767 (1999).
- [4] M. T. Huang and H. Ishida: *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **37** (1999) 2360.
- [5] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl and J. W. Vander-sande: *J. Phys. Chem. Solids*, **48** (1987) 641.
- [6] H. Zeng, C. Zhi, Z. Zhang, X. Wei, X. Wang, W. Guo, Y. Bando and D. Golberg: *Nano Lett.*, **10** (2010) 5049.
- [7] T. Terao, Y. Bando, M. Mitome, K. Kurashima, C. Y. Zhi, C. C. Tang and D. Golberg: *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, **40** (2008) 2551.
- [8] G. Postole, A. Gervasini, C. Guimon, A. Auroux and B. Bonnetot: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 12572.
- [9] T. H. Chiang and T. E. Hsieh: *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **16** (2006) 175.
- [10] T. M. Tritt: *Thermal Conductivity*, Kluwer Academic Publishers, New York (2004) 114.
- [11] Y. Qiu, J. Yu, J. Rafique, J. Yin, X. Bai and E. Wang: *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces*, **113** (2009) 11228.
- [12] S. Alkoy, C. Toy, T. Gonul and A. Tekin: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17** (1997) 1415.
- [13] H. Chen, Y. Chen, C. P. Li, H. Zhang, J. S. Williams, Y. Liu, Z. Liu and S. P. Ringer: *Adv. Mater.*, **19** (2007) 1845.
- [14] J. Zhong, Y. Feng, H. Wang and D. Hu: *Ceram. Process. Res.*, **14** (2013) 269.
- [15] A. Roy, A. Choudhury and C. N. R. Rao: *J. Mol. Struct.*, **613** (2002) 61.
- [16] L. H. Dreger, V. V. Dadape and J. L. Margrave: *J. Phys. Chem.*, **66** (1962) 1556.
- [17] M. I. Baratron, L. Boulanger, M. Cauchetier, V. Lorenzelli, M. Luce, T. Merle, P. Quintard and Y. H. Zhou: *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13** (1994) 371.
- [18] E. M. Shishonok, S. V. Leonchik and J. W. Steeds: *Inorg. Mater.*, **44** (2008) 490.
- [19] Q. L. Liu, F. F. Xu and T. Tanaka: *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 3948.
- [20] W. Zhou, S. Qi, Q. An, H. Zhao and N. Liu: *Mater. Res. Bull.*, **42** (2007) 1863.
- [21] H. Ishida and S. Rimdusit: *Thermochim. Acta*, **320** (1998) 177.
- [22] G. W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee and H. G. Yoon: *Compos. A*, **37** (2006) 727.