

УДК 546.831.431+538.9+539.2

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТОПОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА,
ЛИМИТИРУЕМОГО ВНУТРЕННЕЙ ДИФФУЗИЕЙ И ХИМИЧЕСКОЙ
РЕАКЦИЕЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА**

Погибко В.М.

*НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украиныг. Донецк, Украина
E-mail: V.Pogibko@nas.gov.ua*

Сложная иерархия фрактальной структуры гидроксидов металлов, в частности титана, открывает путь к топохимическому синтезу нанопорошков титанатов в широком диапазоне размеров частиц. Использование неионогенных ПАВ позволяет разрушить более высокие иерархические структуры и получить гидроксид с очень большой удельной поверхностью. В настоящей работе представлена математическая модель кинетики топохимического синтеза сложных оксидных соединений на примере титаната бария. Проведены экспериментальные исследования топохимического синтеза нанопорошков гидроксидного прекурсора BaTiO₃. Наноразмерный (18 нм) однофазный кубический BaTiO₃ получен из гидроксидного прекурсора при низких температурах (180 °С).

Ключевые слова: нанодисперсные частицы, топохимический синтез, сканирующая кондуктометрия, диффузия, обратная кинетическая задача.

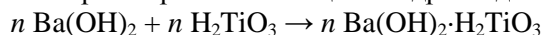
PACS: 81.07. ±b

ВВЕДЕНИЕ

В исследованиях последних лет показано, что уровень пьезосвойств наноструктурной керамики существенно выше, чем у образцов, полученным традиционным керамическим методом. Так наноструктурная керамика состава Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O₃ + 0,007 MnO₂ по пьезосвойствам превосходит известную «сегнетожесткую» промышленную керамику ЦТССт-3 значительно более сложного состава и может успешно ее заменить [1]. Поскольку наноструктурную керамику получают спеканием нанодисперсных порошков, то разработка методов синтеза последних является актуальной задачей.

Благодаря амфотерным свойствам гидроксидов *d*-элементов со степенью окисления III – V: Ti, Zr, V, Nb и др., они могут взаимодействовать с водными растворами щелочей. Особенностью подобного рода процессов является локализация реакционной зоны на активных участках поверхности раздела фаз исходного твердого реагента и твердого продукта реакции.

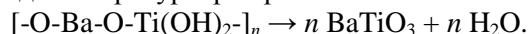
Предполагаемый механизм топохимического синтеза известного сегнетоэлектрика семейства перовскита – титаната бария BaTiO₃ заключается в хемосорбции гидроксида бария, из сильнощелочного раствора наночастицами гидроксида титана:



с последующей поликонденсацией и образованием кислородных, ольных и оксольных мостиков:



Целевой продукт – титанат бария получают термическим разложением полученного гидроксидного прекурсора при относительно низких температурах:



Обращает на себя внимание следующий факт – по данным патентов США и России, в результате топохимического синтеза образуется порошок титанат бария с разной удельной поверхностью и средними размерами частиц, например: $S_{y\partial} = 2,5 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_c = 400 \text{ нм}$ [2], $S_{y\partial} = 8,3 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_c = 120 \text{ нм}$ [3], $S_{y\partial} = 15,2 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_c = 52 \text{ нм}$ [4].

Показано [5], что при осаждении аммиаком 2М раствора четыреххлористого титана образуются частицы гидроксида титана с размером 3–10 нм и анатазоподобной структурой. Частицы в количестве $n = 10\text{--}30$ собраны в мицеллы. Мицеллы (длиной 45–90 и толщиной 20–40 нм), в свою очередь, объединяются в гранулы размером 0,2–0,4 мкм. Гранулы образуют агрегаты (1–10 мкм), которые собраны в агломераты размером от десятых долей до нескольких миллиметров. Фрактальный характер структуры гидроксидов d -элементов предопределяет многообразие конкретных механизмов синтеза приводящих к образованию частиц прекурсора с различными размерами.

Таким образом, топохимический синтез может протекать на структурах осадка гидроксида титана различного иерархического уровня.

Использование неионогенных низкомолекулярных ПАВ, при определенном гидродинамическом режиме, позволяет разрушить структуры более высокого иерархического уровня – агломераты, гранулы, мицеллы [6]. Из раствора хлорида титана нами получены осадки гидроксида титана с величиной $S_{y\partial} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$ по БЭТ.

Целью данной работы является разработка математической модели топохимического синтеза гидроксидных прекурсоров сложных оксидных систем для функциональных материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Перенос и распределение вещества внутри поглощающей сферической частицы с радиусом R для случая, когда процесс лимитируется как внутридиффузионным переносом, так и обратимой реакцией первого порядка показан на рис. 1.

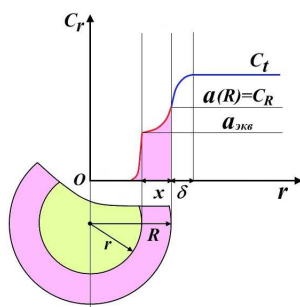


Рис. 1. Распределение концентрации поглощенного вещества в частице.

В сферической системе координат дифференциальное уравнение диффузии сопряженной с обратимой химической реакцией имеет вид [7]:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial c'}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial c'}{\partial \tau} = k_1 c - k_2 c',$$

где c – концентрация вещества, свободно диффундирующего внутри зерна (подвижные молекулы, ионы), кг/кг раствора; $c' = a_{\text{св}}$ – концентрация связанного вещества в зерне (неподвижные молекулы, ионы), кг/кг раствора; k_1, k_2 – кажущиеся константы скорости прямой (абсорбции) и обратной (десорбции) реакции; D – коэффициент диффузии внутри зерна (в слое продукта топохимической реакции), м²/с.

Начальные условия:

$$\begin{aligned} c_\tau &= c_0 \text{ при } \tau = 0, r > R; \\ c'_\tau &= c_\tau = 0 \text{ при } \tau = 0, r \leq R \end{aligned} \quad (2)$$

Граничное условие: скорость заполнения веществом объема зерна равна скорости расходования вещества в растворе:

$$V \frac{\partial c}{\partial \tau} = 4\pi R^2 D \left(\frac{c}{R} + \frac{\partial c}{\partial r} \right), \text{ при } \tau > 0, r = R, \quad (3)$$

где V – объем раствора приходящийся на одно поглощающее зерно, м³.

$$V = \frac{4\pi R^3 V_p \rho_p}{3Q_\infty}, \quad (4)$$

где V_p – объем раствора; Q_∞ – количество вещества, поглощенное всеми зернами к моменту времени $\tau = \infty$, кг; ρ_{np}, ρ_p – плотность продуктов реакции и исходного раствора, кг/м³.

Общее решение данной задачи при помощи операторного метода Лапласа приведено в [7]. Для создания математической модели топохимического синтеза гидроксидных прекурсоров сложных оксидов и реализации процесса оптимизации условий синтеза необходимо разработать метод решения обратной кинетической задачи.

Для параметра изображения функции по Лапласу α , можно записать:

$$\begin{aligned} Q_\infty &= V_p \rho_p (c_0 - c_{\text{исб}}) = \frac{V_p \rho_p c_0}{\alpha - 1} \\ \alpha &= \frac{3V}{4\pi R^3 (\zeta + 1)} = \frac{\rho_{np}}{\rho_p (c_0 - c_{\text{исб}}) (\zeta + 1)} \end{aligned} \quad (5)$$

где $\zeta = k_1/k_2$ – константа равновесия. Откуда α равно:

$$\alpha = \frac{c_0}{c_0 - c_{\text{исб}}} + 1 \quad (6)$$

где $c_0 = c_{эке} + c_{изб}$, $c_{эке}$ – концентрация вещества в растворе необходимая для синтеза, стехиометрического прекурсора, например $Va[TiO(OH)_4]$ из $[Ti(OH)_4(H_2O)_2]$; $c_{изб}$ – сверхстехиометрическая концентрация $Va(OH)_2$. Если избыточна концентрация равна равновесной то приравняв (5) и (6), получим:

$$\zeta + 1 = \frac{\rho_{np}}{\alpha(c_0 - c_{изб})\rho_p} \quad (7)$$

Общим решением уравнения (1) при начальных (2) и граничных (3) условиях операторным методом Лапласа для нестационарного режима (конечный объем раствора) является выражение:

$$F_\tau = \frac{Q_\tau}{Q_\infty} = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2\mu_n^2 R^2} \exp\left(-\frac{D\mu_n^2}{\zeta+1}\tau\right), \quad (8)$$

где F_τ – доля образовавшегося прекурсора в зерне или, что то же самое, полнота протекания топохимической реакции; μ_n – корни характеристического уравнения:

$$\frac{V}{4\pi R^2 D} p_n - 1 = R\mu_n \operatorname{ctg} R\mu_n, \quad (9)$$

p_n – параметр изображения функции по Лапласу. Если скорость топохимического синтеза (хемосорбции) значительно превышает скорость переноса вещества диффузией, то [7]:

$$p_n \approx \frac{D\mu_n^2}{\zeta+1} \quad (10)$$

Если в уравнение (8) $\mu R \ll 1$, то ряд под знаком суммирования быстро сходится и тогда достаточно найти первый ненулевой корень уравнения (9). Подставив выражение для $\zeta + 1$ из уравнения (7) в (10), а затем полученное выражение и уравнение (4) в (9), получим:

$$AR\mu - \frac{1}{R\mu} = \operatorname{ctg} R\mu, \quad A = \frac{\alpha}{3R} \quad (11)$$

Для упрощения решения обратной кинетической задачи и определения корней характеристического уравнения (11) разложим выражение $\operatorname{ctg} x = \operatorname{ctg} \mu_n R$ в ряд до первого члена:

$$\operatorname{ctg} x \approx \frac{1}{x}$$

Приведем уравнение (11) к виду:

$$AR\mu - \frac{1}{R\mu} = \frac{1}{R\mu}$$

Подставив в полученное уравнение выражение для A и преобразовав его относительно μ , получим:

$$\mu^2 = \frac{6}{\alpha R} \quad (12)$$

Окончательно уравнение (8) принимает вид:

$$F_{\tau} = 1 - \frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha+\alpha^2\mu^2R^2} \exp\left(-\frac{D\mu^2}{(\zeta+1)\tau}\right) \quad (13)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование кинетики топохимического синтеза гидроксидного прекурсора ВаTiO₃ проводили на автоматизированной установке сканирующей кондуктометрии, которая позволяет измерять проводимость растворов в диапазоне частот от 20 Гц до 200 кГц [8]. Текущую концентрацию измеряли на частоте 100 кГц, при которой исключены искажения показаний электропроводности за счет вклада релаксационных процессов, рис. 2. Константа кондуктометрической ячейки $\Theta = 0,0338 \text{ см}^{-1}$.

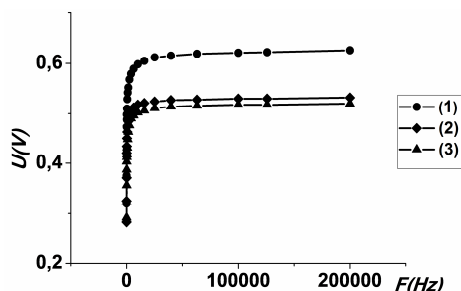


Рис. 2. Зависимость проводимости растворов от частоты: 1 – 0,1 М раствор КСl 100 мл; 2 – 0,1 М раствор КСl 100 мл + 24 мл H₂O; 3 – 0,1 М раствор КСl 100 мл + 24 мл H₂O + 28 г метатитановой кислоты.

В нагретую до 95 °С воду добавили 30,5 г H₂TiO₃, перемешивали в течении 15 мин, а затем засыпали расчетное количество Ва(ОН)₂·8H₂O (15,5 г). Использование кристаллического гидроксида, а не его раствора, преследовало две цели: предотвращение карбонизации за счет поглощения углекислоты из воздуха и повышение концентрации Ва(ОН)₂ в растворе.

Из экспериментальных данных (рис. 3) рассчитали степень превращения [Ti(ОН)₄(H₂O)₂] в гидроксидный прекурсор Ва[TiO(ОН)₄] табл. 1.

Концентрация Ва(ОН)₂ достигает максимума и, далее, начинает падать, что обусловлено конкуренцией двух процессов: растворения кристаллов гидроксида бария и протекания топохимического синтеза. После 115с происходит только синтез гидроксидного прекурсора [9].

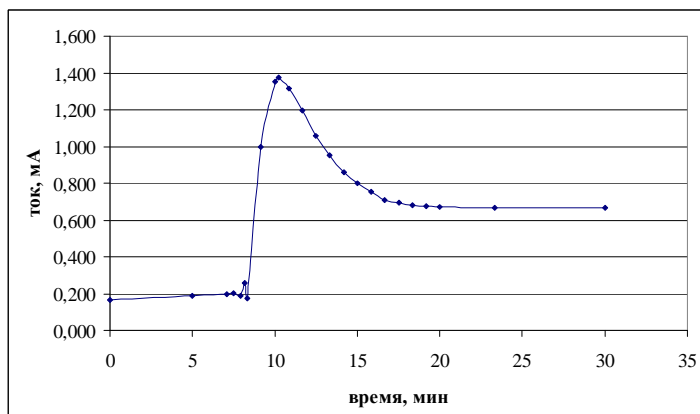


Рис. 3. Кривая изменения электропроводности в процессе топохимического синтеза титаната бария.

Таблица 1

Экспериментальные данные кинетики топохимической реакции.

Время $\tau = 0$ соответствует 480с с момента загрузки $\text{Ba}(\text{OH})_2$

Время, τ , с	Концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в растворе, моль	Концентрация $\text{Ba}(\text{OH})_2$, C_τ , кг/кг	Расход $\text{Ba}(\text{OH})_2$ на синтез прекурсора, моль	Доля образовавшегося прекурсора – F_τ
0	0	0		
50	0,138	0,02365		
100	0,1982	0,03396		
115	0,2021	0,03463	0,02343	0,6059
200	0,1714	0,02937	0,02735	0,7073
350	0,1150	0,01971	0,03454	0,8932
450	0,0973	0,01667	0,03679	0,9514
550	0,0870	0,01491	0,03811	0,9855
700	0,0831	0,01424	0,03861	0,9984
900	0,0826	0,01415	0,03867	1,0000

Синтезированный прекурсор нагревали в сушильном шкафу до температуры 180 °С и выдержали в течение часа. Полученный в результате термического разложения продукт был исследован методом РФА и ТЭМ (рис. 4).

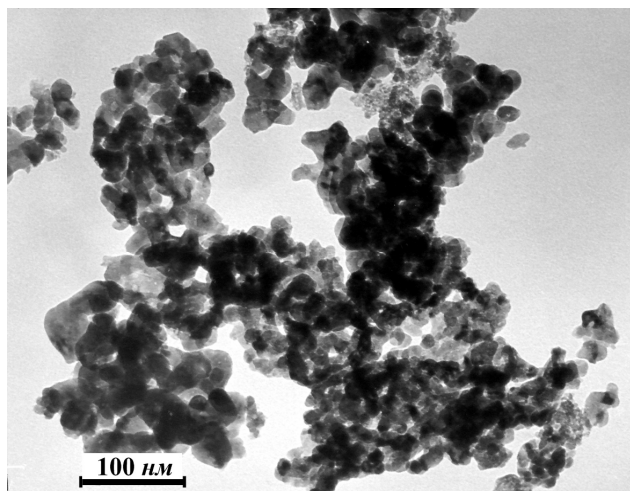


Рис. 4. Электронная микрофотография нанокристаллического BaTiO₃.

По данным РФА продукт представляет собой однофазный BaTiO₃ с кубической кристаллической решеткой. Оценка ОКР по Речингеру по рефлексам {100} и {111} показала, что размер частиц титаната бария находится на уровне 20 нм. По данным ТЕМ средний размер частиц равен 18 нм.

Традиционный керамический синтез BaTiO₃ из диоксида титана, оксида или карбоната бария протекает при температуре 1300–1350 °С, а размеры частиц составляют порядка микрона. Как было показано в наших предыдущих исследованиях [10] для синтеза нанодисперсного BaTiO₃ из оксалатного прекурсора при оптимальной скорости нагрева необходима температура $T = 740$ °С, при этом средний размер наночастиц находится в интервале 40–60 нм.

Решение обратной кинетической задачи. Для определения кажущегося времени синтеза $\tau^* = \tau + \tau_0$ экспериментальные данные для интервала 115 – 550 с аппроксимировали уравнением вида:

$$F_\tau = 1 - \exp[C(\tau + \tau_0)^m]$$

Рассчитанные значения параметров уравнения: $C = -1,2627 \cdot 10^{-3}$, $m = 1,2792$, $\tau_0 = 44,6$ с.

Таблица 2

Расчетные данные кинетики топохимической реакции

№	τ^* , с	F_τ
1	244,6	0,7073
2	394,6	0,8932
3	494,6	0,9514

Плотность раствора Ba(OH)₂ для концентрации $c_0 = 0,06613$ кг/кг и температуре $t = 95$ °С можно рассчитать по уравнению Эзрохи [11]:

$$\lg \rho_p = \lg \rho_e + \sum_{i=1}^n A_i c_i,$$

$$\rho_e = 1000 - 0,062t - 0,00355t^2, \quad A_i = a_{0i} + a_{1i}t + a_{2i}t^2,$$

где ρ_e – плотность воды при данной температуре, кг/м³; n – количество компонентов раствора; a_{ji} – корреляционные коэффициенты и c_i – концентрации компонентов раствора, кг/кг. Для Ва(ОН)₂ $a_0 = 5006,71 \cdot 10^{-4}$, $a_1 = 63,68 \cdot 10^{-6}$, $a_2 = -310,9 \cdot 10^{-8}$. Расчетное значение $\rho_p = 1035$ кг/м³.

Точное значение параметра в $\zeta + 1$ уравнении (7) может быть найдено из равновесной растворимости гидроксидного прекурсора Ва[TiO(ОН)₄] в воде – c^* :

$$\zeta + 1 = \frac{\rho_{np}}{\alpha c^* \rho_p}$$

По данным пламенной фотометрии $c^* = 2,2 \cdot 10^{-6}$ кг/кг, тогда $\zeta + 1 = 8,546 \cdot 10^5$.

Исходные данные: $R = 1,038 \cdot 10^{-8}$ м, $c_{изб} = 0,01415$ кг/кг, $V_p = 2,34 \cdot 10^{-4}$ м³, $\rho_{np} = 4425$ кг/м³, $\alpha = 2,2722$, $\mu^2 = 2,544 \cdot 10^8$.

Поскольку $\mu R = 1,6556 \cdot 10^{-4} \ll 1$, допущения принятые при выводе уравнения (12) представляются вполне корректными. В уравнении (13) одно неизвестное – D . Его значение можно найти численным методом исходя из равенства:

$$\Delta F_{2-1} = \left(\frac{6\alpha(1+\alpha)}{9+9\alpha} \right) \exp\left(- \frac{D\mu^2}{(\zeta+1)} \tau^* \right)_{1-2} \quad (14)$$

Расчетное значение коэффициента внутренней диффузии Ва(ОН)₂ в Ва[TiO(ОН)₄] равно: $D = 2,258 \cdot 10^{-5}$ м²/с ± 2%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана математическая модель топохимического синтеза гидроксидных прекурсоров сложных оксидов в водных растворах и решена обратная кинетическая задача, что позволяет осуществить процедуру оптимизации технологических параметров синтеза. На примере синтеза титаната бария показана адекватность представленной математической модели.
2. Полученные экспериментальные данные позволяют считать, что дальнейшее исследование кинетики синтеза титанатов, цирконатов, ванадитов, ниобатов и пр. щелочных и щелочноземельных элементов топохимическим методом, при контроле процесса методом кондуктометрии является эффективным и актуальным.

Список литературы

1. Приседский В.В. Свойства пьезокерамики цирконата-титаната свинца, консолидированной из нанопорошка / В.В. Приседский, В.М. Погибко // Наноструктуры в конденсированных средах. НАН Беларуси. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. 2013, – Минск: – 2013. С. 203–208.
2. Патент RU 2039024 С1 С04В35/46, С01G23/00 (Россия), 1995. Способ получения титаната бария.// Л.А. Голубко и др. – Опубл. в Б.И. – 09.07.1995.

3. Патент US 7,431,911 B2 (США), 2008. Barium titanate and production and process thereof. // Shirakawa et al. – Date of Patent: Oct. 7. 2008.
4. Патент US 6,129,903A (США), 2000. Hydrothermal process for making barium titanate powders. // J.Kerchner . – Date of Patent: Oct. 10. 2000.
5. Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов. / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: ГосНТИздат Химическая литература, 1960. – 168 с.
6. Погибко В.М.. Влияние хемосорбции ПАВ на механизм кристаллохимических реакций в системе $TiO_2 \cdot nH_2O - TiO_2$. / В.М. Погибко, Л.Г. Гусакова, Н.А. Спиридонов [и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічні технології. Донецьк: ДонНТУ, – 2008 – Вип. 134, № 10 – С. 92–96.
7. Протождяконов И.О. Гидродинамика и массообмен в дисперсных системах жидкость - твердое. / И.О. Протождяконов, И.Е. Люблинская, А.Е. Рыжков. – Л.: Химия, 1987. – 334 с.
8. Погибко В.М. Автоматизированная система исследований химико-технологических процессов. / В.М. Погибко, В.Ф. Раков, И.А. Удодов. // СППР. Система підтримки прийняття рішень. Теорія і практика. – Київ: – 2013. – С. 81–84.
9. Погибко В.М. Получение нанопорошков титаната бария методом топочимического синтеза из раствора. / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л.Сидак, В.Н. Спиридонов. // Наноструктуры в конденсированных средах. НАН Беларуси. Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. – Минск: – 2013. – С. 244–249.
10. Погибко В.М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л.Сидак // Вопросы химии и химической технологии. – 2010, №1, – С. 110–115.
11. Зайцев И.Д. Справочник. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев – М.: Химия, 1988. – 416 с.

Погибко В.М. Математична модель топохімічного синтезу, який лімітовано внутрішньою дифузією та хімічною реакцією першого порядку / В.М. Погибко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 4. – С. 334-344.

Складна ієрархія фрактальної структури гідроксидів металів, зокрема титану, відкриває шлях до топохімічного синтезу нанопорошків титанатів у широкому діапазоні розмірів частинок. Використання неіоногенних ПАВ дозволяє руйнувати більш високі ієрархічні структури та отримувати гідроксиди з дуже великою питомою поверхнею. В роботі представлена математична модель кінетики топохімічного синтезу складних оксидних сполук на прикладі титанату барію. Проведені експериментальні дослідження топохімічного синтезу нанопорошків гідроксидного прекурсору $BaTiO_3$. Нанорозмірний порошок $BaTiO_3$ отримано з гідроксидного прекурсору при низьких температурах (180 °C).

Ключові слова: нанодисперсні частинки, топохімічний синтез, скануюча кондуктометрія, дифузія, обернена кінетична задача.

MATHEMATICAL MODEL OF THE TOPOCHEMICAL SYNTHESIS LIMITED BY THE INTERNAL DIFFUSION AND A FIRST-ORDER CHEMICAL REACTION

Pogibko V.M.

*NTC “Reaktivelektron” Public Institution of the NAS of Ukraine, Donetsk, Ukraine
E-mail: V.Pogibko@nas.gov.ua*

It was shown in recent investigations that the level of piezoelectric properties of nanostructured ceramics is significantly higher than that of the samples obtained by the conventional ceramic method. Since nanostructured ceramics was obtained by the nanopowder sintering, the development of methods for their synthesis is a topical task

The complex hierarchy of the fractal structure of hydroxides, titanium hydroxide specifically, clears the way to the topochemical synthesis of titanium nanopowders with a wide range of particles sizes. The use of non-ionic surfactants makes it possible to destroy higher hierarchic structures and to obtain hydroxides with a very large specific surface.

A mathematical model of the topochemical synthesis kinetics of complex oxide compounds was presented in this paper by way of barium titanate example. A problem of the mathematical modeling of topochemical reaction diffusion-absorptive mechanism consisted in resolution of equations of the unsteady-state diffusion into a grain with the spherical symmetry. The inverse problem of kinetics was solved and a value of the barium hydroxide diffusion coefficient in a synthesis product layer (hydroxide precursor of barium titanate) was calculated.

Investigations of the kinetics of a BaTiO₃ hydroxide precursor topochemical synthesis were performed by the conductometry method. It was shown that solution conductivity measurements should be carried out at a frequency of at least 60 kHz to eliminate an influence on the conductivity of relaxation processes in aqueous solutions.

Experimental investigations of the topochemical synthesis of BaTiO₃ hydroxide precursor nanopowders were carried out. Based on experimental data a diffusion coefficient value was calculated. It was $2.258 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s} \pm 2\%$.

A BaTiO₃ nanosized powder was obtained from a hydroxide precursor under low temperatures (180 °C). According to XPhA data the product is a single-phase BaTiO₃ with the cubic crystal lattice. Coherent-scattering region estimation by the Rachinger method for reflexes {100} and {111} showed that the barium titanate particle size is at 20 nm. According to TEM data the particle medium size is 18 nm.

The obtainable results make it possible to consider that subsequent investigations of the synthesis kinetics of titanates, zirconates, vanadites, niobites and others with alkaline and alkaline-earth elements by the topochemical method with the process monitoring by the conductometry method are effective and topical.

Keywords: nanodispersed particles, topochemical synthesis, scanning conductometry, diffusion, inverse problem of kinetics.

Reference

1. Prisedsky V.V., Pogibko V.M. *Properties of PZT piezoceramics consolidated from nanopowder*. (Nanostructures in condensed environments. NAS of Belarus. Institute of heat and mass exchange named after A.V. Lykov, Minsk, 2013), p. 203.
2. Patent RU 2039024 C1 C04B35/46, C01G23/00 (Russia), 1995. Method of the barium titanate fabrication. L.A. Golubko et al. Date of Patent: July 09, 1995.
3. Patent US 7,431,911 B2 (USA), 2008. Barium titanate and production and process thereof. Shirakawa et al. Date of Patent: Oct. 7, 2008.
4. Patent US 6,129,903A (USA), 2000. Hydrothermal process for making barium titanate powders. J.Kerchner. Date of Patent: Oct. 10. 2000.
5. Belenkiy E.F. Riskin I.V. *Khimiia i tekhnologiiia pigmentov*. (GosNTIzdat Khimicheskaiia literatura, 1960).
6. Pogibko V.M., Gusacova L.G., Spiridonov N.A. et al.. Influence of SAS chemisorption on the mechanism of crystal-chemical reactions in the TiO₂·nH₂O – TiO₂ system. *Transactions papers of the Donetsk National University*. **134**, 92, 2008.

7. Protodyakonov I.O., Lublinskaya I.E., Ryzhkov A.E. *Gidrodinamika i massobmen v dispersnykh sistemakh zhidkost-tverdoe*. 334 p. (Khimiia, 1987).
8. Pogibko V.M., Rakov V.F., Udodov I.A. Automated system of chemical-engineering process researches. *SSTD. DSS*. 81, 2013.
9. Pogibko V.M., Prisedsky V.V., Sidak I.L., Spiridonov V.N. *Fabrication of barium titanate nanopowders by the topochemical synthesis from solution*. (Nanostructures in condensed environments. NAS of Belarus. Institute of heat and mass exchange named after A.V. Lykov, Minsk, 2013), p. 244.
10. Pogibko V.M., Prisedsky V.V., Sidak I.L. Study of the mechanism of thermal decomposition of barium titanate oxalate precursor. *Questions of chemistry and chemical technology*. **1**, 110, 2010.
11. Zaytsev I.D., Aseev G.G. *Spravochnik. Fiziko-Khimicheskikh svoistv binarnykh i mnogokomponentnykh rastvorov neorganicheskikh veshchestv*. 416 p. (Khimiia, 1988).

Поступила в редакцию 18.11.2013 г.