

СИНТЕЗ ЦИРКОНАТА БАРИЯ ИЗ ОКСАЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА

В. В. Приседский, В. М. Погибко*

Донецкий национальный технический университет, г. Донецк

*НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк

Методами ДТА, ТГ, РФА, ИК-спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (РФС) изучена последовательность реакций термического разложения оксалатного прекурсора $BaZrO_3$ – гидрата триоксалатоцирконата бария $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$. Прекурсор разлагается по нескольким параллельным ветвям, что приводит к его фазовой сегрегации и протеканию процесса синтеза перовскитовой фазы $BaZrO_3$ в широком интервале температур, включающем области ускоренного синтеза в низко- и высокотемпературной частях.

Ключевые слова: цирконат бария, структура перовскита, оксалатный прекурсор, термолиз, синтез.

Введение. Карбацидосоединения *d*-элементов интенсивно изучаются в связи со значительным многообразием их структурной организации и свойств. Такие карбоксилато-лиганды как оксалат-анион проявляют полиидентатность и различные способы координации металлов, создавая возможности синтеза материалов с широким диапазоном свойств [1, 2].

Значительный интерес представляет использование смешанных оксалатных комплексов в качестве прекурсоров для синтеза сложных оксидов со структурой перовскита [3 – 5]. Оксалатный метод позволяет получать нанокристаллические порошки перовскитовых оксидов [6,7].

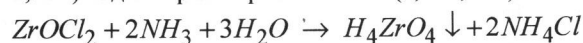
Наибольшее внимание в литературе уделено синтезу и термическому разложению оксалатного прекурсора $BaTiO_3$ – титанилоксалата бария $Ba[TiO(C_2O_4)_2] \cdot 4H_2O$. Предложенные схемы превращений при термолизе оксалатных прекурсоров, предполагающие сохранение заданного соотношения металлов на атомном уровне, не могут объяснить многие особенности синтеза перовскитовых фаз [7]. Так, ряд авторов предполагают, что образуются промежуточные соединения $Ba[TiO(CO)_2]$, $BaTiO_5$, $Ba[TiO_3(CO)]$, $Ba_2Ti_2O_5(CO_3)$ и др. [8, 9], существование которых экспериментально не доказано, а структуру в ряде случаев трудно объяснить.

В этой ситуации природа таких рентгеноаморфных фаз как «оксикарбонат» $Ba_2Ti_2O_5(CO_3)$ стала объектом многих гипотетических интерпретаций. Детальные исследования методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) высокого разрешения и спектроскопии энергетических потерь выявили в промежуточных продуктах разложения сегрегацию на фазы, богатые титаном и барием [10].

Значительно меньшее внимание в литературе уделено исследованию термического разложения оксалатных прекурсоров цирконата бария, привлекающего внимание как компонент твердых растворов $BaTiO_3 - BaZrO_3$, перспективных как релаксаторные материалы, не содержащие свинец [1, 2, 11]. Сообщается о стадийной дегидратации оксалатоцирконатов бария, но дается лишь суммарная недетализированная схема синтеза цирконата бария [1, 2].

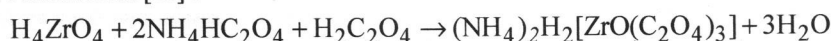
Цель работы – изучение механизма термического разложения оксалатного прекурсора цирконата бария методами гравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов, рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС).

Экспериментальная часть. На первой стадии синтеза осаждали гидроксид циркония из раствора оксихлорида циркония (1–1,5 М) водным раствором аммиака (4,4–4,5 М):

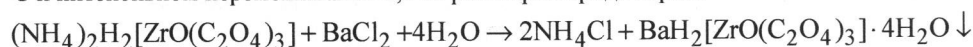


Полученный влажный осадок (80-85 % H_2O) отмывали от электролита дистиллированной водой в слое на воронке Бюхнера под вакуумом до отсутствия ионов Cl^- по пробе с $AgNO_3$.

Гидроксид циркония полностью растворяется в щавелевокислых растворах лишь при образовании трехлигандного комплекса [12]:



Величину *pH* поддерживали на уровне 3,5-4,5 с помощью раствора аммиака. В отфильтрованный раствор оксалатного комплекса – дигидротриоксалатоортоцирконата аммония – приливали при температуре 80 °С и интенсивном перемешивании 1,5 М раствор хлорида бария:



Полученный после фильтрации осадок отмывали на вакуумном фильтре дистиллированной водой до отсутствия хлорид-ионов (проба с AgNO_3) и сушили в вакууме при 100°C и $\Delta P = 0,7 \cdot 10^5$ Па. Измерение потери массы образца в реакции полной термодеструкции:



позволило заключить, что синтезированный прекурсор в результате частичной дегидратации после вакуумной сушки имеет состав $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$ – гидрат триоксалатометацирконата бария (ТОЦ).

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном $\text{Cu K}\alpha$ излучении. ИК-спектры снимали на спектрометре Brucker Tenzor № 27. Термический анализ (ДТА и ТГ) проводили на дериватографе Paulic-Paulic-Erdei. Рентгенфлуоресцентные спектры снимали на приборе СПРУТ-В, в качестве эталона использовали порошок циркония чистотой 99,99 % и ZrO_2 реактивной квалификации ОСЧ 5-3.

Результаты и их обсуждение. Результаты дифференциально-термического (ДТА) и термogrавиметрического (ТГ) анализов оксалатного прекурсора BaZrO_3 (ТОЦ) при двух скоростях нагрева показаны на рис. 1. Отчетливые перегибы на кривых ТГ (обозначенные буквами А-Ж), позволяющие разделить процесс термического разложения ТОЦ на шесть стадий. Стадии АБ, БВ, а также начальная часть стадии ВГ сопровождаются эндотермическими эффектами, а при 625 и 885°C наблюдаются экзотермические эффекты.

Обращает на себя внимание заметное внешнее различие более низкотемпературной (АГ, 100 - 450°C) и высокотемпературной (ГЖ, 450 - 1100°C) частей процесса. Если низкотемпературная часть отличается большими скоростями потери массы и эндотермическими эффектами, свидетельствующими о доминировании процессов разрыва химических связей, характерных для реакций термического разложения, то вторая, высокотемпературная часть протекает замедленно, растягивается на значительные интервалы температур, чем напоминает скорее диффузионно контролируемые твердофазные реакции синтеза.

На рис. 2 ИК-спектры $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его термического разложения сопоставлены для их более наглядной интерпретации со спектрами специально синтезированных ZrOC_2O_4 , $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$, $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$: 1 – ZrOC_2O_4 , 2 – $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$, 3 – $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{CO}_3]$, 4 – прекурсора $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3,36\text{H}_2\text{O}$; продукты термолиты $\text{Ba}[\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ при температуре: 5 – 430°C ; 6 – 620°C .

При 430°C (в конце низкотемпературной части процесса) в продукте термолиты исчезают полосы поглощения оксалат-ионов при 1650 , 1310 и 990 см^{-1} и видны неперекрывающиеся полосы карбонат-ионов при 1750 и 1080 см^{-1} . При 1450 см^{-1} видна сильная полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию $\text{Zr}-\text{O}$ в октаэдре ZrO_6 .

Подобный характер ИК-спектра не изменяется при дальнейшем повышении температуры до 620°C (рис. 2). Таким образом, уже по окончании этапа АГ процесса термолиты в образце не остается оксалат-ионов, появляется цирконатная перовскитовая фаза и остаются карбонат-ионы.

Этот вывод подтверждается и результатами рентгеновских исследований (рис. 3): рентгеновские дифрактограммы продуктов термолиты $\text{Ba}[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ при температуре, $^\circ\text{C}$: 1 – 430 ; 2 – 620 ; 3 – 750 ; 4 – 1100 . Пики перовскита указаны индексами Миллера, А – пики BaCO_3 , В – пики ZrO_2 . При 430°C

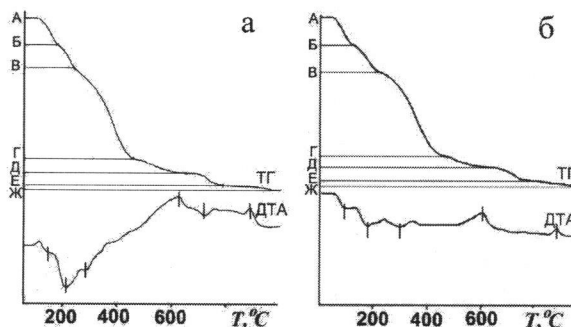


Рис. 1. ДТА и ТГ прекурсора-гидрата триоксалатометацирконата бария. Скорость нагрева: а – 10 ; б – $5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

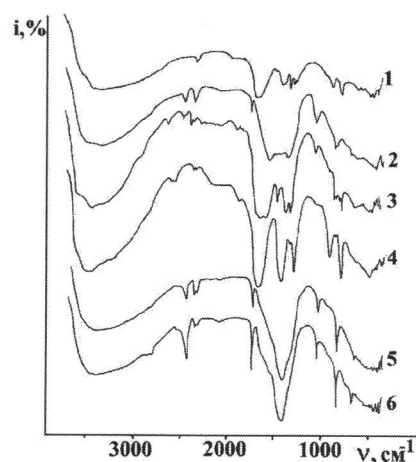


Рис. 2. ИК-спектры.

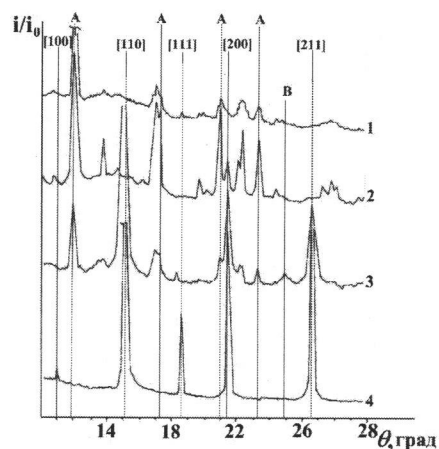


Рис. 3

отмечены дифракционные пики $\alpha - BaCO_3$, при 620 °С они усиливаются и появляются слабые отражения от перовскитовой фазы, при 750 °С пики перовскита доминируют на дифрактограмме, но остаются достаточно сильные пики $\alpha - BaCO_3$ и замечены дифракционные отражения от $\alpha - ZrO_2$. Однофазный перовскит $BaZrO_3$ фиксируется на дифрактограмме при 1100 °С.

В табл. 1 и 2 представлены результаты количественных расчетов составов продуктов термического разложения ТОЦ по данным термогравиметрии (рис. 1) с учетом результатов РФА и ИК-спектроскопии.

Таблица 1
Составы промежуточных продуктов термолитиза $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$ при скорости нагрева 10 °С/мин

Точка на ТГ	T, °С	m, мг	M _{np}	Состав
А	20	204	553,1	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$
Б	152	188,6	511,4	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 1,044H_2O$
В	216	174,7	473,5	$0,32 Ba[Zr(C_2O_4)_3] + 0,68 Ba[Zr(C_2O_4)_2CO_3]$
Г	455	120,2	325,8	$\alpha - BaCO_3 + 0,762 ZrO_2(am.) + 0,119 Zr_2O_3CO_3$
Д	654	113,1	306,9	$0,371 BaZrO_3 + 0,629 \alpha - BaCO_3 +$ $+0,391 \alpha - ZrO_2 + 0,0595 Zr_4O_7CO_3$
Е	860	105,3	286,1	$0,741 BaZrO_3 + 0,259 \beta - BaCO_3 + 0,259 \beta - ZrO_2$
Ж	1055	102,0	276,6	$BaZrO_3$

Таблица 2
Составы промежуточных продуктов термолитиза $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$ при скорости нагрева 5 °С/мин

Точка на ТГ	T, °С	m, мг	M _{np}	Состав
А	20	196	553,1	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$
Б	145	181,3	511,5	$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 1,048H_2O$
В	212	164,8	465,0	$0,014 Ba[Zr(C_2O_4)_3] + 0,986 Ba[Zr(C_2O_4)_2CO_3]$
Г	450	118,1	326,7	$\alpha - BaCO_3 + 0,721 ZrO_2(am.) + 0,1395 Zr_2O_3CO_3$
Д	635	112,5	311,0	$0,286 BaZrO_3 + 0,714 \alpha - BaCO_3 +$ $+0,435 \alpha - ZrO_2 + 0,06975 Zr_4O_7CO_3$
Е	845	102,3	288,7	$0,709 BaZrO_3 + 0,291 \beta - BaCO_3 + 0,291 \beta - ZrO_2$
Ж	1040	100,0	276,6	$BaZrO_3$

Для удобства определения составов продуктов рассчитывали приведенную массу M_{np} – массу образца прекурсора или продуктов его разложения, соответствующую одному молю конечного продукта синтеза – цирконата бария:

$$M_{np} = m \frac{M_{np,k}}{m_k}$$

где m и m_k – текущее и конечное значение массы образца, г; $M_{np,k} = M(BaZrO_3) = 276,55$ г/моль.

Приведенная масса образца равна молярной массе однофазного продукта разложения (в расчете на один моль Ba и Zr), а для смеси веществ легко определяется по правилу аддитивности молярных масс:

$$M_{np} = \sum_{i=1}^n M_i x_i$$

где x_i – молярная доля i -го компонента смеси (по отношению к одному молю $BaZrO_3$). Сопоставление величины M_{np} с молярными массами предполагаемых продуктов разложения позволяет наглядно анализировать возможные механизмы термического распада прекурсора [7].

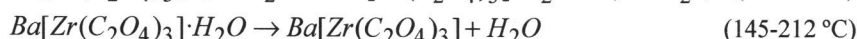
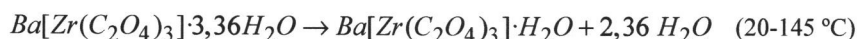
При количественном анализе данных термогравиметрии учитывали, что при термодеструкции оксалатных прекурсоров в твердой фазе образуются оксалаты, карбонаты, их оксипроизводные и оксиды, а в газовой фазе – вода, моно- и диоксид углерода [6 – 9,13]. Поэтому при анализе в продуктах термодеструкции искали соединения, представленные в табл. 3.

Таблиця 3

Возможные промежуточные продукты
термического распада $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$

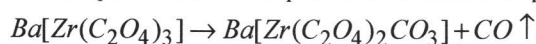
Соединение	Молярная масса, г/моль
$Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot H_2O$	510,62
$Ba[Zr(C_2O_4)_3]$	492,61
$Ba[Zr(C_2O_4)_2CO_3]$	464,60
$Ba[ZrO(C_2O_4)_2]$	410,59
$Ba[ZrO(C_2O_4)CO_3]$	392,58
$BaC_2O_4 + \frac{1}{2}Zr_2O_3CO_3$	370,58
$Ba[ZrO(CO_3)_2]$ или $(BaCO_3 + ZrOCO_3)$	364,57
$Ba[ZrO_2C_2O_4]$ или $(BaO + ZrOC_2O_4)$	348,58
$BaCO_3 + \frac{1}{2}Zr_2O_3CO_3$	342,57
$BaCO_3 + \frac{1}{4}Zr_4O_7CO_3$	331,57
$Ba[ZrO_2CO_3]$ или $BaCO_3 + ZrO_2$	320,56
$BaZrO_3$	276,55

Из результатов термогравиметрии видно, что удаление воды из образца протекает в две стадии, АБ и БВ:

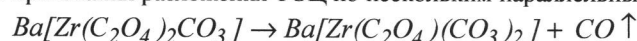


Этот вывод соответствует результатам структурных исследований [1,2], согласно которым молекулы воды в триоксалатоцирконатах ШЗЭ по-разному координируются между и внутри слоев, образованных полиэдрами ZrO_8 и MeO_8 .

На стадии БВ одновременно происходит также разложение одной из трех оксалато-групп:



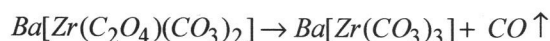
Стадия ВГ (212-450 °C) охватывает большую часть потери массы прекурсора (ТОЦ) в результате удаления или превращения групп лигандов. Как оксалат-ионы, так и образующиеся при их распаде карбонат-ионы координированы через атомы кислорода, образуя однотипные атомные цепочки $Zr - O - C -$. Поэтому вероятности распада координированных ионов $C_2O_4^{2-}$ и CO_3^{2-} сопоставимы, что создает условия для протекания разложения ТОЦ по нескольким параллельным реакциям.



или



Термическое разложение $Ba[ZrC_2O_4(CO_3)_2]$ происходит по двум параллельным реакциям:



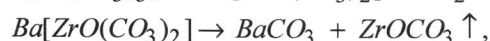
или



Такой же продукт дает разложение промежуточного $Ba[ZrO(C_2O_4)_2]$:

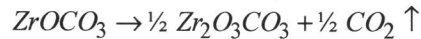


Дальнейший распад приводит к образованию $BaCO_3$, $ZrOCO_3$ и ZrO_2 . Представленная ниже схема превращений экспериментально подтверждена нами гравиметрическим изучением термолиза специально синтезированных промежуточных продуктов $Ba[ZrO(C_2O_4)CO_3]$ и $Ba[ZrO(CO_3)_2]$.



Именно на этой стадии происходит сегрегация на барий и цирконий содержащие фазы. С химической точки зрения принципиальное отличие состоит в том, что теперь CO_3^{2-} – единственный источник летучих продуктов в дальнейшем разложении – находится не в ковалентно координированном состоянии, а входит в ионную кристаллическую решетку. Именно с этим связано резкое замедление дальнейшего протекания процесса термического распада.

В точке Г кривой ТГ весь барий по данным гравиметрии, рентгенографии и ИКС находится в виде карбоната, а цирконий более чем на 70 % находится в виде ZrO_2 . Раствор после выщелачивания образца имеет $pH = 7,5$. Значение pH указывает на то, что в продукте распада отсутствует свободный оксид бария. Приведенная масса продукта разложения ТОЦ в точке Г составляет $M_{пр} = 325,8$ г/моль. Это значение находится между приведенными массами ($BaCO_3 + ZrO_2$) и ($BaCO_3 + \frac{1}{2}Zr_2O_3CO_3$), что свидетельствует о возможности потери CO_2 за счет дальнейшего разложения оксикарбонатов:



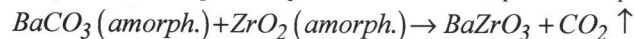
и далее:



Существование подобных оксикарбонатов циркония, которые аналогичны оксикарбонатам титана, найденным в продуктах термолиза титанилоксалата $TiOC_2O_4$ [7], установлено экспериментально [13].

Низкая интенсивность линий ромбического $\alpha - BaCO_3$ и отсутствие линий ZrO_2 на рентгенограммах продуктов распада при 430 °С (рис.3) указывает на то, что на этой стадии эти вещества находятся преимущественно в рентгеноаморфном состоянии. Не исключено и частичное образование аморфной перовскитовой фазы. Термический распад комплексного соединения прекурсора сменяется реакцией синтеза перовскитовой фазы.

На второй, растянутой по температуре части (ГЖ) процесса термолиза ТОЦ выделяются две волны более быстрой потери массы (рис.1). На стадии ГД, при сравнительно низких температурах происходит быстрое образование перовскитовой фазы – кристаллического цирконата бария:



Значительная скорость реакции объясняется малым размером частиц. Выход $BaZrO_3$ при 650 °С составляет 27 и 39 % при разных скоростях нагрева, причем больший выход наблюдается при более высокой скорости нагрева. Повышение температуры еще на ~200 °С (на стадии ДЕ) приводит к увеличению выхода $BaZrO_3$ 70–74 %, т.е. примерно на столько же, как и в предыдущем 200-градусном интервале. Однако и на этой стадии, в области 700–750 °С наблюдается заметное ускорение термолиза (рис.1).

РФА (рис.3) показывает, что до 750 °С происходят фазовые переходы: $\alpha - BaCO_3 \rightarrow \beta - BaCO_3$ (ромбический \rightarrow гексагональный) и $\alpha - ZrO_2 \rightarrow \beta - ZrO_2$ (псевдокубический \rightarrow тетрагональный). Повышение подвижности компонентов кристаллической решетки вблизи температуры фазовых переходов приводит к увеличению скорости диффузионного переноса, что объясняет ускорение реакции синтеза перовскита при 700–750 °С.

Наблюдаемые температуры фазовых переходов $\alpha \rightarrow \beta$ в $BaCO_3$ и особенно в ZrO_2 значительно ниже справочных величин для крупно кристаллических образцов (1172 °С для ZrO_2 [14]). Снижение температуры перехода вызывается мелко кристаллическим (или аморфным) состоянием вещества. Согласно [15] размер частиц с пониженной температурой перехода можно оценить по уравнению:

$$d = \frac{3\pi}{4(1 - T_d/T_\infty)k_\infty}$$

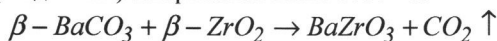
где T_d и T_∞ – температуры фазового перехода для кристалла размером d и для бесконечного кристалла соответственно, k_∞ – волновое число собственных колебаний атомной цепочки $-Zr - O - Zr - O -$ для бесконечного кристалла:

$$k_\infty = \left(6\pi^2 N_A / V_M \right)^{1/3}$$

где V_M – молярный объем кристалла. Оценка размеров частиц в продукте термолиза ТОЦ при 750 °С лежит в нанодиапазоне: 5 нм ($BaCO_3$) и 2,5 нм (ZrO_2).

На стадии ДЕ (650–860 °С) в продукте термолиза остаются, кроме конечного продукта синтеза $BaZrO_3$, только $BaCO_3$ и ZrO_2 . Рост зерен $BaCO_3$ и ZrO_2 при дальнейшем повышении температу-

ры приводит к снижению их химической активности, увеличению диффузионных путей через слой продукта реакции [16] и снижает скорость твердофазного синтеза перовскитовой фазы. В результате полный синтез цирконата бария (стадия ЕЖ) завершается выше 1000 °С:



Общая схема термического разложения оксалатного прекурсора и синтеза цирконата бария представлена на рис. 4.

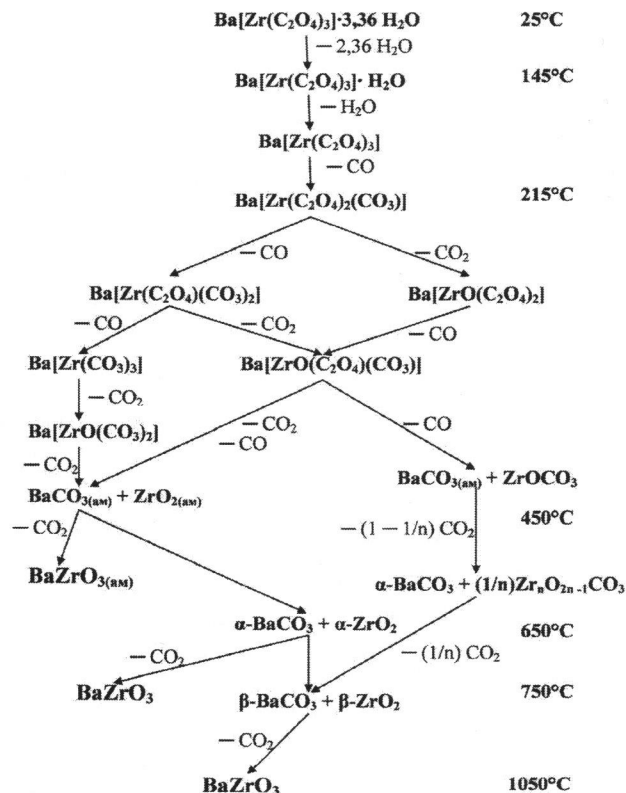


Рис. 4. Схема термического распада прекурсора $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$ и синтеза $BaZrO_3$.

Выводы. Таким образом, термическое разложение оксалатного прекурсора цирконата бария – гидрата триоксалатоцирконата бария – протекает в политермическом режиме по нескольким параллельным путям и приводит к фазовой сегрегации прекурсора. Синтез перовскитовой фазы начинается при значительно более низких температурах, чем при традиционной керамической технологии, однако завершение синтеза может затягиваться до значительно более высоких температур. Полное использование преимуществ оксалатного синтеза связано с поиском возможности существенного увеличения выхода целевого продукта – перовскитовой фазы по низкотемпературной ветви.

РЕЗЮМЕ

Методами ДТА, ТГ, РФА, ІЧ-спектроскопії та рентгенівської флуоресцентної спектроскопії (РФС) досліджено послідовність реакцій термічного розкладання оксалатного прекурсору $BaZrO_3$ – гідрату триоксалатоцирконату барію $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$. Прекурсор розкладається за декількома паралельними гілками, що призводить до його фазової сегрегації та перебігу процесу синтезу перовскітової фази $BaZrO_3$ у широкому інтервалі температур, який включає області прискореного синтезу у низько- та високотемпературній частинах.

Ключові слова: цирконат барію, структура перовскіту, оксалатний прекурсор, термоліз, синтез.

SUMMARY

By means of differential thermal analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction, X-ray fluorescent and IR spectroscopies the mechanism of thermal decomposition of $BaZrO_3$ oxalate precursor, barium trioxalatoorthozirconate hydrate $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,36H_2O$ has been studied. Precursor decomposes via several parallel mechanisms resulting in barium and zirconium phase separation and partitioning of the process of the perovskite phase $BaZrO_3$ synthesis into low and high temperature parts.

Key words: barium zirconate, perovskite structure, oxalate precursor, thermolysis, synthesis.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gavilan E. A new series of mixed oxalates $MM'(C_2O_4)_3(H_2O)_3 \cdot nH_2O$ ($M = Cd, Hg, Pb$; $M' = Zr, Hf$) based on eight-fold coordinated metals: Synthesis, crystal structure from single-crystal and powder diffraction data and thermal behaviour. / E. Gavilan, N. Audebrand, E. Jeanneau // *Solid State Sci.* – 2007. – No 9. – P. 985.
2. New alkaline earth-zirconium oxalates $M_2Zr(C_2O_4)_4 \cdot nH_2O$. / B. Chapelet-Arab, G. Novogrocki, F. Abraham, S. Grandjean // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 4269-4281.
3. Clabaugh W. S. Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity / W. S. Clabaugh, E. M. Swiggard, R. Gilchrist // *J. Res. Natl. Bur. Std.* – 1956. – Vol 56, No 5. – P. 289-291.
4. Термическое разложение некоторых оксалатов / Н. В. Юпусова, В. П. Осачев, А. И. Шейнкман, Г. В. Клепшев // *Ж. неорган. химии.* – 1973. – Т. 28, № 8. – С. 2096-2099.
5. Thermal decomposition process of barium titanyl oxalate tetrahydrate. / J. Xu, S. Tsutai, S. Hayashi, Z. Nakagawa // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 1999. – Vol. 107, No 1241. – P. 27-30.
6. Рагуля А. В. Синтез и спекание нано-кристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. I. Управление дисперсностью титаната бария в процессе его синтеза из титанил-оксалата бария. / А. В. Рагуля, О. О. Василькив, В. В. Скороход // *Порошк. металлургия.* – 1997. – № 3/4. – С. 59-65.
7. Погибко В. М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В. М. Погибко, В. В. Приседский, И. Л. Сидак // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2010. – № 1. – С. 110-115.
8. Gallagher P. K. Thermal decomposition of some substituted barium titanyl oxalates and its effect on the semi-conductual properties of the dropped materials / P. K. Gallagher, F. Schrey // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1963. – Vol. 46, No 12. – P. 567-573.
9. Simplified chemical route for the synthesis of barium titanyl oxalate (BTO) / H. S. Potdar, S. B. Deshpande, A. S. Deshpande, et al. // *Intern. J. Inorgan. Materials.* – 2001. – No 3. – P. 613-623.
10. Barium titanate via thermal decomposition of Ba, Ti -precursor complexes: The nature of the intermediate phases / V. Ischenko, E. Pippel, R. Köferstein, et al. // *Solid State Sciences.* – 2007. – Vol. 9. – P. 21-26.
11. Dash M. S. Study on phase formation and sintering kinetics of $BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ powder synthesized through modified chemical route / M. S. Dash, J. Bera, S. Ghosh // *Alloys and Compounds.* – 2007. – Vol. 430. – P. 212-217.
12. Лимарь Т. Ф. Об условиях образования цирконилоксалата аммония в водных растворах. / Т. Ф. Лимарь, Е. М. Азарова // *Ж. неорган. химии.* – 1965. – Т. 10, № 2. – С. 398-402.
13. Блюменталь У. Б. Химия циркония / У. Б. Блюменталь – М.: Иностранная литература. – 1962. – 342 с.
14. Химическая энциклопедия / Под ред. Н. С. Зефиринов – М.: Большая Рос. энциклопедия. – Т. 5. – 387 с.
15. Петров Ю. И. Физика малых частиц / Ю. И. Петров – М.: Наука. – 1982. – 369 с.
16. Гусакова Л. Г. Механизм развития реакционной зоны при твердофазном синтезе необатов свинца / Л. Г. Гусакова, В. В. Приседский, В. В. Климов // *Ж. неорган. химии.* – 1981. – Т. 26, № 9. – С. 2335.

Поступила в редакцию 04.04.2011 г.