

УДК 621.315.5

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-72-87>



ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Методы синтеза титаната бария как компонента функциональной диэлектрической керамики

А.А. Холодкова^{1,2}, А.В. Резниченко¹, А.А. Васин¹, А.В. Смирнов^{1,✉}

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

² Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119234 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: smirnov_av@mirea.ru

Аннотация

Цели. Проанализировать общие принципы и последние достижения в области синтеза порошков титаната бария высокой чистоты и гомогенности для изготовления электронных компонентов.

Результаты. Рассмотрены основные публикации о синтезе порошка титаната бария, включая работы последних лет, отмечены достоинства и недостатки различных методов синтеза с технологической точки зрения. Проанализированы группы методов, основанные на твердофазном взаимодействии реагентов, и методы «мокрой химии». Отдельно обсуждены возможности получения частиц титаната бария неизометричной формы, предназначенные для создания текстурированной керамики.

Выводы. Титанат бария является широко известным сегнетоэлектриком с высокой диэлектрической проницаемостью и низким значением диэлектрических потерь и применяется в качестве компонента керамических изделий электроники, например, для конденсаторов, запоминающих устройств, оптоэлектронных устройств, пьезоэлектрических преобразователей. Возможности производства функциональной керамики на основе порошка титаната бария во многом зависят от его фазовых и морфологических характеристик, которые определяются на этапе синтеза. Одними из важнейших факторов, влияющих на функциональные характеристики керамики, выступают чистота и морфология используемого порошкового сырья.

Ключевые слова

титанат бария, сегнетоэлектрики, пьезокерамика, перовскитоподобные оксидные сегнетоэлектрики, твердофазный синтез, золь-гель метод, гидротермальный синтез, сверхкритический водный флюид

Поступила: 31.12.2022

Доработана: 03.10.2023

Принята в печать: 26.01.2024

Для цитирования

Холодкова А.А., Резниченко А.В., Васин А.А., Смирнов А.В. Методы синтеза титаната бария как компонента функциональной диэлектрической керамики. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):72–87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-72-87>

REVIEW ARTICLE

Methods for the synthesis of barium titanate as a component of functional dielectric ceramics

Anastasia A. Kholodkova^{1,2}, Alexander V. Reznichenko¹, Alexander A. Vasin¹, Andrey V. Smirnov¹✉

¹ MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

² Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: smirnov_av@mirea.ru

Abstract

Objectives. To examine the general principles and recent advances in the synthesis of high-purity and high-homogeneity barium titanate powders in the manufacture of electronic components.

Results. The main publications regarding the synthesis of barium titanate powder, including the works of recent years, were analyzed. The technological advantages and disadvantages of various synthesis methods were identified. Groups of methods based on solid-state interaction of reagents and methods of “wet chemistry” were also considered. The possibilities of producing barium titanate particles of non-isometric shapes for creating textured ceramics were discussed separately.

Conclusions. Barium titanate is a well-known ferroelectric with a high dielectric constant and low dielectric loss. It is used as a component in ceramic electronic products, for example, capacitors, memory devices, optoelectronic devices, and piezoelectric transducers. The possibilities of producing functional ceramics based on barium titanate powder largely depend on its state and morphological characteristics, determined during the synthesis stage. The most important factors affecting the functional characteristics of ceramics are the purity and morphology of the powder raw materials used.

Keywords

barium titanate, ferroelectrics, piezoceramics, perovskite-like oxide ferroelectrics, solid-state synthesis, sol–gel method, hydrothermal synthesis, supercritical water

Submitted: 31.12.2022

Revised: 03.10.2023

Accepted: 26.01.2024

For citation

Kholodkova A.A., Reznichenko A.V., Vasin A.A., Smirnov A.V. Methods for the synthesis of barium titanate as a component of functional dielectric ceramics. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):72–87. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-72-87>

ВВЕДЕНИЕ

Синтез сложных оксидов зачастую является непростой задачей как в лабораторной, так и в промышленной практике. В состав таких соединений, помимо кислорода, входит два или более других химических элементов. В зависимости от их количественного соотношения и условий процесса синтеза из одних и тех же компонентов могут быть получены стабильные соединения различных составов. Поэтому направленный синтез однофазного продукта со строго определенной стехиометрией требует использования определенных технологических приемов. В настоящее время в области химии твердого тела разработано несколько групп методов получения сложных оксидов, включающих высокотемпературную обработку реагентов, синтез в потоке, в расплаве, гидротермальный синтез и другие методы с использованием растворов, а также их комбинации. В статье рассмотрены принципы наиболее важных и используемых методов.

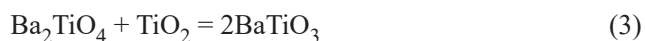
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИТАНАТА БАРИЯ

Титанат бария обладает сегнетоэлектрическими свойствами при температуре ниже 120°C. Важнейшими требованиями к мелкокристаллическому порошку BaTiO₃ являются высокая чистота, однородность фазового состава, узкое размерное распределение кристаллов, их одинаковая (как правило, округлая) форма и низкая степень агломерирования [1]. К настоящему времени разработано большое число способов синтеза порошка BaTiO₃, которые возможно отнести к той или иной из основных групп методов синтеза сложных оксидов. Существует и немало гибридных методов (золь-гель гидротермальный, золь-гель в сверхкритической среде и др.).

Высокотемпературный твердофазный синтез

Для синтеза чистого BaTiO₃ твердофазным методом обычно используют в качестве исходных реагентов

BaCO₃ и TiO₂. Реагенты смешивают путем помола в мельнице от 2 до 24 ч на воздухе или в среде спирта. Приготовленную смесь высушивают на воздухе при температуре около 80°C. Синтез проводят при температуре от 800 до 1400°C на протяжении времени до 8 ч [2–6]. Процесс превращения реагентов в конечный продукт, метатитанат бария, можно разделить на три этапа [2]. При нагревании реакционной смеси происходит разложение карбоната бария с образованием оксида и диффузия ионов бария в структуру диоксида титана. Чистый BaCO₃ отщепляет CO₂ при температуре 825°C [4], но в присутствии TiO₂ разложение начинается при более низкой температуре. Отвод BaO из сферы реакции разложения за счет его взаимодействия с TiO₂ ускоряет процесс на начальном этапе. Появление BaTiO₃ отмечается уже при 650°C [7]. По мере формирования новой фазы BaTiO₃ на поверхности TiO₂ реакция приобретает диффузионный характер и затрудняется из-за низкой растворимости BaO в метатитанате (менее 100 мд). Это приводит к возникновению фазы ортотитаната Ba₂TiO₄ [8]. Процессы, протекающие в области фронта твердофазной реакции, можно выразить уравнениями (1)–(3):



На практике последняя реакция не всегда протекает полностью, и конечный продукт синтеза содержит нежелательные примеси Ba₂TiO₄. Размер частиц исходного BaCO₃ обычно составляет величину порядка 1 мкм, и для их взаимодействия с TiO₂ требуются достаточно высокие температуры (до 1100°C). Вследствие этого полученный продукт состоит из крупных агломератов, нуждающихся в помоле.

Разными авторами процедура помола осуществлялась как однократно в течение продолжительного времени (12 ч, 270 об/мин) [2] или с использованием диспергаторов (полиакрилат аммония) [7], так и многократно, чередуясь с прогревом смеси оксидов [6]. В некоторых работах помол осуществлялся в жидких средах, таких как вода, спирты и т.д. [9, 10]. Отмечается, что при этом поверхность реагентов оказывалась обогащенной гидроксильными и/или алкоксильными группами, что замедляло их твердофазное взаимодействие на стадии термической обработки [10, 11]. При этом повышалась реакционная способность компонентов смеси, облегчалась диффузия ионов Ba²⁺ в матрицу TiO₂. Помол реагентов до нанокристаллического состояния позволил понизить температуру синтеза до 800°C, сократить образование Ba₂TiO₄ и исключить необходимость измельчения готового продукта. В работе [12]

было показано, что подобный эффект сохранялся при продолжительности помола до 20 ч, после чего возникала обратная агломерация частиц. Вследствие диффузионного характера процесса форма и размер частиц продукта в отсутствие интенсивного агломерирования при пониженной температуре были близки к форме и размерам частиц исходного TiO₂ [7]. Эффект наследования морфологии предоставляет возможность управления характеристиками конечного продукта на этапе планирования синтеза.

Отмечается, что понижение давления воздуха или CO₂ над оксидами в ходе процесса повышает их реакционную способность за счет более легкого выделения CO₂ [7]. Однако при этом в большей мере происходит образование Ba₂TiO₄. Увеличение давления CO₂ над реакционной смесью (до 100 кПа), в свою очередь, позволяет полностью подавить образование ортотитаната. Применение предварительного помола реагентов и контроль давления CO₂ создают условия для синтеза чистого нанокристаллического BaTiO₃ путем высокотемпературного твердофазного превращения (рис. 1).

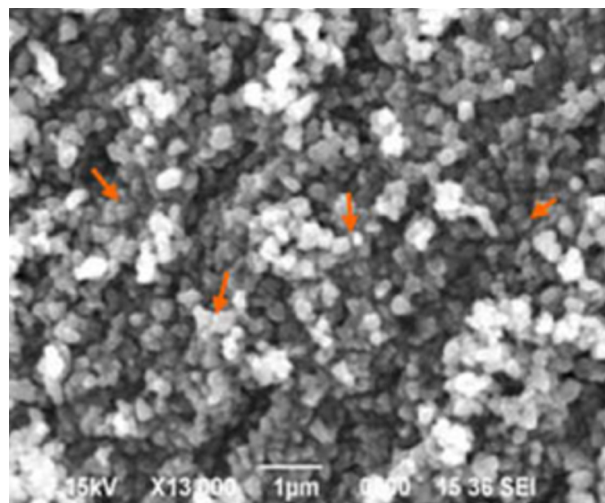


Рис. 1. Снимок сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) образца BaTiO₃, синтезированного по высокотемпературному твердофазному методу при 800°C [6]

Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) image of a BaTiO₃ sample synthesized by high-temperature solid-state method at 800°C [6]

В качестве альтернативного помолу метода подготовки реакционной смеси к твердофазному превращению используют ультразвуковую (УЗ) обработку [13–16]. В зависимости от природы среды, в которую помещаются реагенты, УЗ-обработка оказывает диспергирующий эффект (например, в этаноле [16]), а также может приводить к химической активации поверхности. BaCO₃ способен частично растворяться в нещелочных водных растворах.

Установлено, что при воздействии УЗ-излучения происходит перегруппировка ионов бария на поверхности частиц TiO_2 , обладающей отрицательным ζ -потенциалом [14]. В результате этих процессов понижается температура, необходимая для превращения обработанной смеси реагентов в титанат бария, по сравнению со случаем помола, а также уменьшается средний размер частиц продукта.

Механохимический синтез

Механическая обработка реагентов при твердофазном получении BaTiO_3 часто является подготовительным этапом перед их высокотемпературным прогревом. Однако в ряде работ было показано, что получение титаната бария осуществимо полностью механохимическим путем [17–21].

Источником ионов титана, как и при высокотемпературном синтезе, в подобном процессе служит TiO_2 , а в качестве источника ионов бария эффективнее оказываются BaO или Ba(OH)_2 [17]. Следует отметить, что эти соединения бария склонны к взаимодействию с углекислым газом и водой из окружающего воздуха. Для корректной оценки количества реагента операции с BaO и Ba(OH)_2 необходимо проводить в инертной атмосфере. Путь от реагентов к конечному продукту проходит через образование промежуточного соединения Ba_2TiO_4 [22]. Температуры, близкой к комнатной, при которой проводят механохимический синтез, недостаточно для разложения BaCO_3 , в результате реакция идет медленно или тормозится. По этой же причине некоторые авторы проводят реакцию между оксидами бария и титана без доступа CO_2 в атмосфере азота или в вакууме [22]. Среда, в которой происходит механическая обработка реакционной смеси, существенным образом влияет не только на полноту превращения, но и на размер частиц BaTiO_3 [23]. Замена газовой среды на жидкую (например, толуол) позволяет получить продукт, состоящий из более мелких кристаллов. Отмечается также важная роль конструкции мельниц. Так, шаровая мельница позволяет достичь близкой к 100% степени превращения смеси BaO и TiO_2 в BaTiO_3 за 4 ч, в то время как при использовании атритора достаточно 12 мин для полного прохождения реакции между TiO_2 и BaCO_3 [17, 19]. Для повышения интенсивности механического воздействия при проведении синтеза в шаровой мельнице выбирают достаточно высокое соотношение масс шаров и реакционной смеси: от 20 : 1 до 25 : 1 [17, 22, 23]. В работе [20] был установлен диапазон значений энергии 50–160 мДж, сообщаемой шаром при ударе, при котором обеспечивается превращение смеси оксидов бария и титана в BaTiO_3 . На основании этих значений могут быть выбраны эффективные условия для механохимического синтеза.

Мягкий механохимический синтез без термической обработки реагентов дает возможность получения кристаллических частиц BaTiO_3 , близких по размерам к наночастицам (рис. 2), при этом отличается простотой исполнения и низкими энергозатратами.

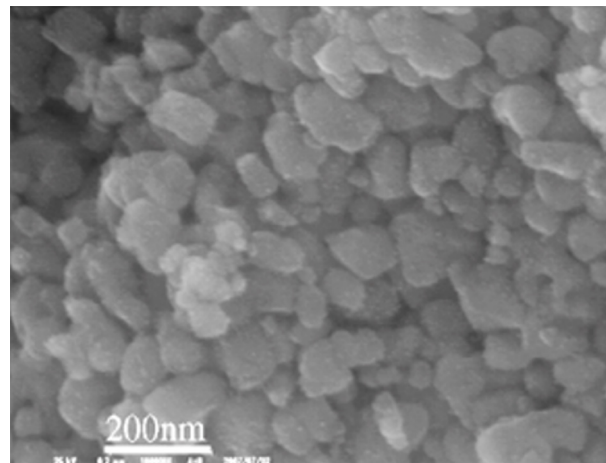


Рис. 2. Снимок СЭМ образца BaTiO_3 , полученного механохимическим синтезом [19]

Fig. 2. SEM image of a BaTiO_3 sample obtained by mechanochemical synthesis [19]

Методы комплексообразования

При использовании методов комплексообразования для синтеза кристаллического BaTiO_3 исходными реагентами выступают, как правило, соли бария ($\text{Ba(NO}_3)_2$, BaCO_3 , BaCl_2 , $\text{Ba(CH}_3\text{COO)}_2$) и различные соединения титана (бутоксид, изопропоксид, тетрахлорид, диоксид). Хелатирующими агентами являются лимонная или этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты. Вспомогательными реагентами также могут быть этиленгликоль, гидроксид аммония и азотная кислота.

В начале цитратного процесса проводят гидролиз титансодержащего реагента в кислой среде комплексообразователя и готовят раствор соли бария (если реагент — BaCO_3 , также растворяют его в кислой среде). Смешением приготовленных растворов получают раствор цитрата бария–титана [24]. На данном этапе важен контроль кислотности среды, поскольку состав смешанного цитрата зависит от pH. При низком его значении образуется комплекс состава $\text{BaTi(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с молярным соотношением катионов 1 : 1, а при повышении pH — $\text{Ba}_2\text{Ti(C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, где соотношение $\text{Ba} : \text{Ti} = 2 : 1$ [25]. Для соблюдения в прекурсор стехиометрии конечного продукта (BaTiO_3) в реакционной среде поддерживают pH 5–6 добавлением необходимого количества NH_4OH или HNO_3 [26, 27]. В некоторых работах лимонную кислоту заменяют на ЭДТА, являющуюся более сильным

комплексобразователем [27, 28]. Операции, проводимые с реагентами в соответствии с методом Печини, сходны с описанными, за исключением добавления в реакционную систему этиленгликоля на одной из стадий [29]. В работе [30] представлена более простая схема подготовки прекурсора путем растворения BaCl_2 и TiO_2 в растворе лимонной кислоты при нагревании и перемешивании вплоть до образования вязкого геля.

Далее из растворов выпаривают воду (90°C , 1–2 ч) и высушивают получившийся прекурсор. В методе Печини на несколько часов поднимают температуру до 180°C для этерификации этиленгликоля и лимонной кислоты и образования полимера.

Заключительным этапом синтеза в каждом из методов является высокотемпературный прогрев прекурсора, в течение которого происходит удаление органических компонентов и кристаллизация BaTiO_3 . Прогрев продолжительностью до 8 ч производят на воздухе при температурах от 600 до 1000°C . Предшествующие прогреву стадии синтеза направлены на достижение высокой степени смешения реагентов. Условия прогрева, в свою очередь, определяют фазовую чистоту и особенности морфологии кристаллов BaTiO_3 .

В литературе представлены две точки зрения на механизм процесса, происходящего при прогреве прекурсора. Согласно одной из них, в диапазоне температур от 380 до 525°C прекурсор превращается в промежуточное соединение состава $\text{BaTi}_2\text{O}_5\text{CO}_3$, которое разлагается при температуре около 690°C с образованием конечного титаната бария [31]. Другие авторы на основании наблюдений за разложением прекурсора установили, что при нагревании имеет место только частичное образование промежуточного соединения [32]. Большая часть прекурсора разлагается на BaCO_3 и TiO_2 (рентгеноаморфный) в области температур от 435 до 500°C , которые вступают во взаимодействие при температуре около 600°C [25, 26, 32]. Механизм разложения зависит от условий нагрева [32]. Систематическое исследование [33] показало, что избежать образования BaCO_3 возможно, увеличивая продолжительность удаления органических компонентов при низкой температуре (около 300°C) и времени до 24 ч, при которой еще не происходит образования карбоната. Перед дальнейшим увеличением температуры следует произвести помол прекурсора. Нагревание до верхнего значения температуры рекомендуется проводить с максимально возможной скоростью [27] и использовать длительную выдержку (около 8 ч) [33]. При соблюдении подобных условий повышается чистота продукта, он не содержит примеси BaCO_3 .

Существенным выводом из исследований механизма разложения прекурсора является факт

образования BaCO_3 и TiO_2 в виде отдельных фаз при температурах более низких, чем температура начала кристаллизации BaTiO_3 . Это означает, что смешение катионов на атомном уровне, достигнутое путем приготовления комплексных соединений, нарушается при температурной обработке прекурсора, и BaTiO_3 образуется в ходе твердофазной реакции BaCO_3 и TiO_2 [25]. Преимуществом, которое обеспечивает комплексобразование по сравнению с традиционным твердофазным синтезом, является более мелкий размер взаимодействующих частиц (нанометры), которого не позволяет достигнуть механическая обработка менее дисперсных реагентов. В результате размеры кристаллов продукта также оказываются в микро- и нанобластях (до 130 нм). При определенных условиях возможно получить образцы, состоящие из кристаллов размером менее 50 нм с узким распределением [29, 32, 34] (рис. 3).

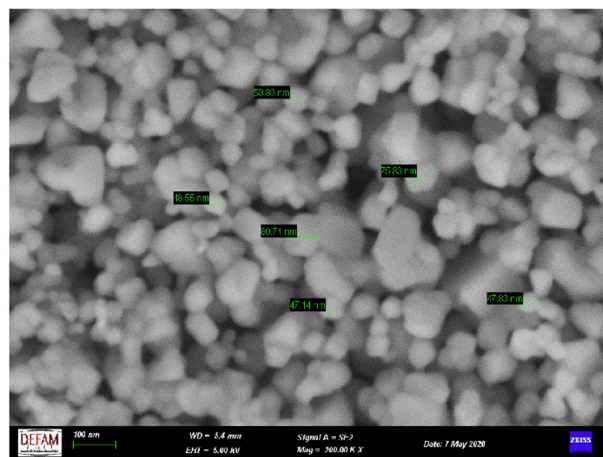


Рис. 3. Снимок СЭМ нанокристаллов BaTiO_3 , полученных методом Печини [29]

Fig. 3. SEM image of BaTiO_3 nanocrystals obtained by the Pechini method [29]

Еще одним достоинством рассматриваемой технологии является высокий уровень контроля стехиометрии продукта, обеспечиваемый возможностью образования в растворе смешанных комплексов с заданным соотношением $\text{Ba} : \text{Ti}$ [35]. Однако нанокристаллы в значительной мере склонны к агломерированию за счет невысоких значений ζ -потенциала при pH раствора выше 1.5 [36]. Понижает их дисперсность температурная обработка на заключительном этапе процесса [34]. Высокая степень агломерации порошка создает затруднения при спекании керамики, поскольку поведение структуры содержащих агломераты заготовок при обжиге недостаточно изучено [35]. По разным данным, нанокристаллы BaTiO_3 , полученные методами комплексобразования, составляют агломераты размером от 0.2 до 2.0 мкм [32, 37].

Золь-гель метод

Золь-гель метод применяется для получения кристаллических порошков BaTiO_3 наравне с изготовлением тонких пленок, покрытий и аэрогелей [38–43]. Этот метод легко позволяет регулировать стехиометрию конечного продукта и изготавливать порошки различных титанатов бария (BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 , BaTi_2O_5 , BaTi_4O_9), соответствующим образом изменяя мольное соотношение реагентов [44, 45].

Для синтеза BaTiO_3 золь-гель методом, как и для большинства других сложных оксидов, одним из исходных реагентов является алкоксид переходного металла (изопропилат или бутилат титана) ввиду его высокой активности в реакции гидролиза и конденсации [46, 47]. Ионы бария вводят в реакционную смесь в виде спиртового раствора гидроксида, ацетата, ацетилацетоната или также алкоксидов [44, 46, 48, 49]. Реагенты смешивают в сухой инертной атмосфере, избегая их взаимодействия с парами воды или углекислым газом [46, 48]. В этом отношении более удобным является выбор ацетилацетоната или ацетата бария, поскольку они более стабильны по отношению к влажности [46]. В результате смешивания реагентов происходит быстрый и полный алкоголиз алкоксидов и поликонденсация с образованием связей $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ и $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ba}^{2+}$ [48]. В кислой среде (pH 2.5–3.5), обеспечиваемой присутствием уксусной кислоты, путем гидролиза смесь превращают в золь [46, 50]. При этом молекулы воды способствуют перераспределению фрагментов конденсированной системы за счет образования водородных связей [48]. При повышении pH гидролиз алкоксидов ведет к кристаллизации из раствора гидроксидов и оксидов металлов, но не к образованию геля [51]. Скорость гидролиза уменьшается с длиной углеродной цепочки алкоксидов [46], а также зависит от присутствия вспомогательных веществ. Добавление хелатирующих агентов (например, ацетилацетона) или ПАВ в реакционную смесь позволяет контролировать ход конденсации и рост полимера за счет понижения скорости реакции [46, 52]. Гелеобразование чаще проводят при комнатной температуре для достижения более однородной структуры, поскольку нагрев закономерно ускоряет процесс [50]. Приготовленный гель высушивают при температурах от 50 до 110°C от нескольких часов до нескольких дней. По наблюдениям разных авторов, структура геля и прекурсора, а также температура, необходимая для прокаливания, зависят от природы Ba-содержащего реагента. Нагревание прекурсора до 200°C сопровождается испарением остатков растворителя, далее до 400°C происходит пиролиз органических фрагментов. Порошок, нагретый до 500°C, имеет аморфную структуру. Начало кристаллизации BaTiO_3 наблюдается около 550°C в случае синтеза из ацетата или

изопропилата бария [44, 49], при 600°C при синтезе из гидроксида [48] и при 620°C при использовании ацетилацетоната бария [46]. Механизм кристаллизации BaTiO_3 из геля не имеет однозначной интерпретации. В некоторых работах сообщается об отсутствии каких-либо промежуточных соединений и непосредственном образовании BaTiO_3 из прекурсора [44, 48]. Существует точка зрения, что при разложении геля титанату бария предшествует оксикарбонат $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$ [49]. Вероятнее разложение геля с образованием BaCO_3 и TiO_2 , которые затем вступают в твердофазное взаимодействие [46, 49, 52], как и при методах комплексообразования.

В большинстве работ прокаливание геля продолжительностью до 2 ч проводят при температуре до 900°C [44, 46, 49, 52]. Некоторые авторы отмечали слабую кристалличность продукта [46] и присутствие в нем небольших количеств BaCO_3 [52–54]. Кристаллы в однофазных порошках BaTiO_3 , полученных золь-гель методом, имели узкое размерное распределение в диапазоне от 37 до 70 нм (рис. 4) [49, 52, 55].

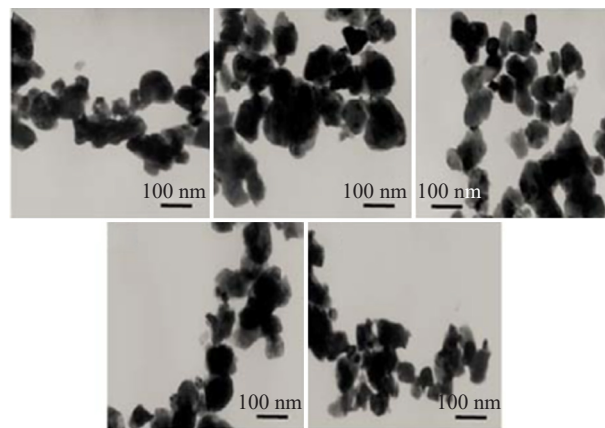


Рис. 4. Снимки кристаллов BaTiO_3 , полученных золь-гель методом, сделанные просвечивающим электронным микроскопом (ПЭМ) [52]

Fig. 4. Transmission electron microscope (TEM) images of BaTiO_3 crystals obtained by sol-gel method [52]

Гидротермальный метод

Гидротермальный метод является одним из основных, используемых для получения BaTiO_3 . В качестве исходных соединений обычно используют соли бария (BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и диоксид титана в аморфном или кристаллическом состоянии [56–58]. Реакционная способность аморфного TiO_2 в гидротермальных условиях выше, чем кристаллического [59], поэтому часто его получают *in situ*, применяя как реагенты алкоксиды или хлориды титана, которые в начале процесса претерпевают гидролиз с образованием $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [57, 60, 61]. Смесь реагентов в водном

растворе помещают в закрытый реактор и выдерживают при температуре от 130 до 250°C и равновесном давлении [56–58, 61] от нескольких часов [34, 56, 61] до нескольких суток [58, 62]. Продукт охлаждают, промывают раствором кислоты для удаления BaCO_3 и дистиллированной водой и высушивают на воздухе или в вакууме [34, 56, 61, 62].

В литературе существуют две точки зрения на механизм образования BaTiO_3 в гидротермальных условиях. Согласно одной из них, превращение осуществляется по твердофазному механизму, без растворения TiO_2 [63, 64]. В данном случае раствор облегчает транспорт ионов Ba^{2+} к поверхности TiO_2 по сравнению с высокотемпературным твердофазным синтезом, а модель образования продукта остается той же: возникновение слоя BaTiO_3 на поверхности TiO_2 и постепенное продвижение фронта реакции внутрь исходных частиц. В соответствии с другой точкой зрения, имеет место механизм растворения-осаждения, при котором зародышеобразование происходит гомогенно в растворе в результате реакции Ba^{2+} и $\text{Ti}(\text{OH})_n^{4-n}$ [58, 63–65]. Эта точка зрения находит больше экспериментальных подтверждений, и к ней склоняется большинство авторов.

Важным достоинством гидротермального синтеза является то, что BaTiO_3 представляет собой единственную устойчивую в этих условиях форму сложного оксида. Для реакционной системы были произведены расчеты термодинамических параметров для ионов, находящихся в равновесном состоянии, и с учетом растворимости составлены диаграммы, позволяющие определить условия для получения осадка BaTiO_3 при различных температурах [68]. На рис. 5 в качестве примера приведена такая диаграмма для 160°C. Видно, что осадок BaTiO_3 образуется при высоких значениях pH. Однако pH исходного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ может оказаться недостаточно высоким для выпадения осадка [69] (рис. 6). Поэтому для поддержания необходимой основности среды в реакционную смесь изначально добавляют избыток сильных щелочей (KOH, NaOH) [56, 57, 60]. Исследование затухания рентгеновского излучения в образцах реакционных смесей и продуктов гидротермального синтеза титаната бария продолжительностью 15–120 мин при температуре 100–200°C обнаружило присутствие различных полититанатов в реакционной среде [68]. Первым формирующимся продуктом является обогащенная диоксидом титана фаза BaTi_2O_5 , затем наряду с ней возникает метатитанат BaTiO_3 ; при дальнейшем прохождении процесса появляется третья фаза Ba_2TiO_4 ; на завершающем этапе единственным продуктом остается BaTiO_3 . Образование различных фаз в гидротермальном процессе может указывать на то, что его механизм более сложен, чем предполагает модель растворения-осаждения, и имеет вклад модели *in situ*.

Проблемой в получении стехиометрического BaTiO_3 является частичное вымывание ионов Ba^{2+} с поверхности кристаллов, которое наблюдается как в кислой, так и в основной среде [24, 66, 71, 72]. Наименее интенсивно этот процесс происходит при pH 7–11 [71].

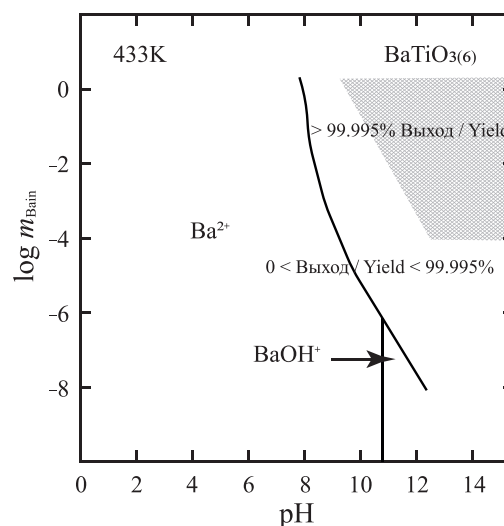


Рис. 5. Стабильные формы ионов бария в реакционной системе ($\text{Ba}^{2+} + \text{TiO}_2$) при 160°C и выход продукта BaTiO_3 в зависимости от pH и молярности ионов бария [68]

Fig. 5. Stable forms of barium ions in the Ba^{2+} – TiO_2 reaction system at 160°C and the yield of the product (BaTiO_3), depending on the pH and the input total molarity of barium ions [68]

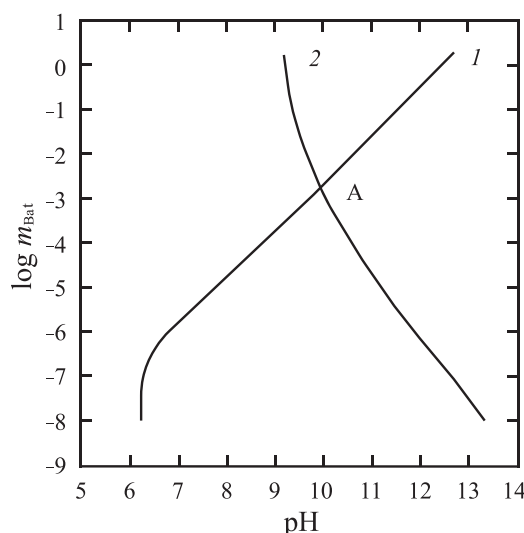


Рис. 6. Сравнение pH водного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (1) и pH, необходимого для кристаллизации BaTiO_3 (2) при различной молярности [69]

Fig. 6. Comparison of (1) the pH of an aqueous $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solution and (2) the pH required for crystallization of BaTiO_3 at various total molalities [69]

Гидротермально полученные кристаллы BaTiO_3 обычно имеют округлую форму и тенденцию к образованию агломератов. Для них свойственно узкое размерное распределение и средний размер от 20 до 500 нм [32, 56, 58, 61, 62]. В отдельных случаях удавалось синтезировать нанокристаллы с кубической огранкой размером от 5 до 15 нм [57] (рис. 7).

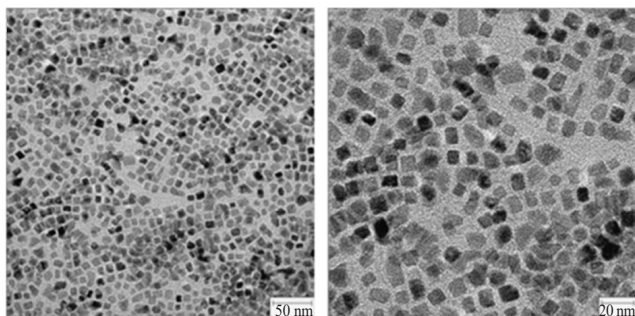


Рис. 7. Снимки ПЭМ нанокристаллов BaTiO_3 , синтезированных гидротермально при 130°C за 16 ч [57]

Fig. 7. TEM images of BaTiO_3 nanocrystals synthesized hydrothermally at 130°C in 16 h [57]

Различная способность к растворению у разных форм исходного TiO_2 позволяет получать мелкие кристаллы BaTiO_3 (до 110 нм) из аморфного оксида и более крупные (от 200 до 700 нм) из трудно-растворимого рутила [59]. Повышение основности среды ускоряет растворение TiO_2 , благодаря этому также образуются кристаллы BaTiO_3 меньшего размера [58]. Росту более крупных кристаллов способствует избыток Ba^{2+} в реакционной среде [62], увеличение температуры и продолжительности процесса [58, 61].

Синтез в сверхкритической водной среде

В сверхкритических условиях синтез порошка BaTiO_3 проводят как в проточном реакторе, так и в реакторе периодического действия. Исходными веществами служат соли или гидроксид (оксид) бария и диоксид или хлорид титана. Манипуляции с BaO и Ba(OH)_2 , связанные с подготовкой реакционной смеси, рекомендуются проводить в инертной атмосфере. В стационарных условиях синтез проходит при 400°C и 26 МПа и продолжительности 20 ч [73]. В результате получается чистый кристаллический порошок BaTiO_3 , состоящий из округлых по форме кристаллов со средним размером около 80 нм. Отдельные кристаллы достигали 370 нм (рис. 8) без использования вспомогательных реагентов.

Результаты об использовании проточных условий представлены для синтеза при температуре

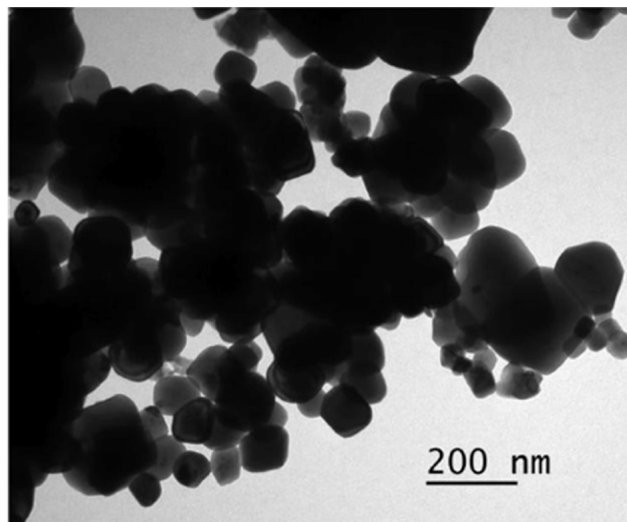


Рис. 8. Снимок ПЭМ кристаллов BaTiO_3 , синтезированных в сверхкритическом водном флюиде при температуре 400°C и давлении 26 МПа с использованием реактора периодического действия [73]

Fig. 8. TEM image of BaTiO_3 crystals synthesized in supercritical water at 400°C and 26 MPa in a batch reactor [73]

от 380 до 420°C и давлении от 25 до 40 МПа [74, 75]. Реактор для проточного синтеза был оснащен двумя смесителями, к одному из которых подводились растворы реагентов и вспомогательных веществ (например, щелочи). В другом смесителе раствор реагентов соединялся с предварительно нагретой выше критической точки водой. Приготовленная таким образом смесь поступала в реактор с контролируемой скоростью и затем охлаждалась в его конечной части. Процесс занимал от нескольких миллисекунд до 4 с. Для кристаллизации BaTiO_3 поддерживалось значение pH 11–12 путем добавления в реакционную систему раствора КОН или взятия избыточного количества Ba(OH)_2 . Извлеченная из реактора суспензия фильтровалась, последовательно промывалась раствором уксусной кислоты и дистиллированной водой, высушивалась на воздухе. Удалось получить чистый кристаллический BaTiO_3 . Данные о размере кристаллов свидетельствуют о его зависимости от продолжительности процесса: в течение от 4 до 8 мс были получены нанокристаллы (от 5 до 13 нм) [74], при длительности в несколько секунд размер их увеличивался до 100 нм [75] (рис. 9). Рост кристаллов также наблюдался при увеличении температуры процесса и основности среды. Отмечается, что в связи с пониженным поверхностным натяжением воды в сверхкритическом состоянии по сравнению с жидким уменьшалась степень агрегированности частиц в порошках BaTiO_3 .

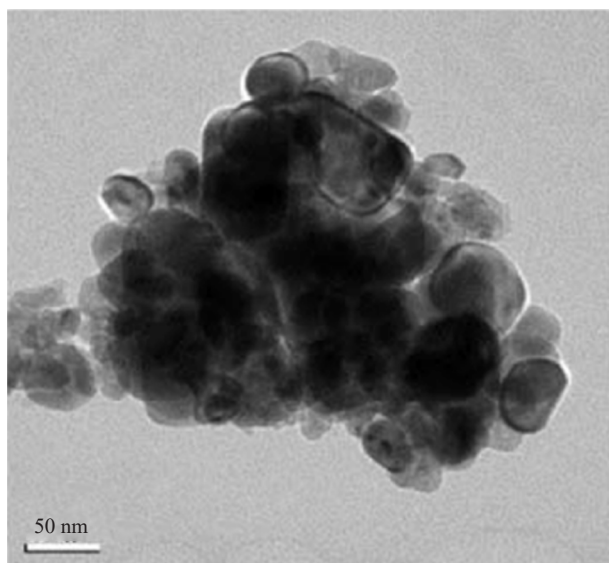


Рис. 9. Снимок ПЭМ кристаллов BaTiO₃, синтезированных в сверхкритическом водном флюиде при 400°C с использованием проточного реактора [75]

Fig. 9. TEM image of BaTiO₃ crystals synthesized in supercritical water at 400°C in a flow reactor [75]

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНАТА БАРИЯ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Влияние морфологии на свойства кристаллов BaTiO₃

Как было отмечено ранее, для изготовления функциональной керамики наиболее важен синтез изометричных субмикронных и наноразмерных кристаллов BaTiO₃. Вместе с тем, известно, что сегнетоэлектрические свойства BaTiO₃ зависят не только от температуры, но и от размера его частиц [76]. При температурах ниже точки Кюри термодинамически стабильную тетрагональную фазу заменяет метастабильная псевдокубическая фаза в кристаллах, размер которых меньше критического. Псевдокубическая фаза является параэлектрической, то есть не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Одним из объяснений такого явления выступает недостаток внешнего электрического поля, способного нейтрализовать собственное поле поляризованных частиц с высокой удельной поверхностью. Определенную роль играет избыток поверхностной энергии у наноразмерных частиц. В мелких частицах заметно возрастает влияние структурных дефектов, обладающих зарядом, который нарушает спонтанную поляризацию. Кроме того, спонтанная поляризация представляет собой объемный процесс, основанный на дальних взаимодействиях, и ее возникновение затрудняется при очень малом объеме кристалла [77, 78]. Данные о критическом размере

кристаллов BaTiO₃ различаются у разных авторов, в среднем указывая на величину в несколько десятков нанометров [77, 79–80].

Проявление сегнетоэлектрических свойств зависит от размеров частиц, а также от их геометрии [81]. По сравнению с округлыми субмикронными и наночастицами, которые можно назвать 0-мерными, 1- и 2-мерные частицы BaTiO₃ обладают особыми свойствами. Интерес к 1-мерным частицам (иглам, брускам, волокнам и др.) вызван их способностью сохранять спонтанную поляризацию при уменьшении толщины до нескольких нанометров [82], что обосновывается минимальным влиянием деполяризующего поля на частицы цилиндрической формы [83]. Кроме того, для таких частиц теоретически предсказано возникновение нового типа упорядочения диполей [84]. Порошки, состоящие из 2-мерных кристаллов (пластины), показывают преимущество перед изометричными при изготовлении керамических материалов: облегчают контроль толщины образца материала, увеличивают твердость поверхности, позволяют повысить пьезоэлектрический модуль за счет высокой степени ориентирования зерен [84, 85].

Сложность получения анизотропных частиц BaTiO₃ вызвана изотропностью перовскитной структуры [86]. Синтез осуществляется, главным образом, гидротермальным методом или в солевом расплаве [81, 86]. Часто кристаллы заданной формы получают с применением темплатов, которые могут выступать в качестве реагентов или представлять собой пористые мембраны, удаляемые впоследствии путем травления или прокаливания [81].

Управление морфологией BaTiO₃ в гидротермальных условиях

Одной из возможностей контроля формы кристаллов при гидротермальном синтезе является поддержание определенной основности среды. Послойное формирование структуры BaTiO₃ в водной среде сопровождается конкуренцией между образованием связей Ti–O–Ba и Ti–OH [84]. При высоком значении pH образование связи Ti с гидроксильной группой более вероятно и ведет к ингибированию роста кристалла. Грани, соответствующие разным кристаллографическим плоскостям, содержат разное удельное количество атомов Ti, поэтому замедление их роста не будет равномерным. Наиболее подвержена влиянию OH-групп грань с индексами (111). Пользуясь этим, авторы [84] получили кристаллы BaTiO₃ пластинчатой формы (средней толщиной 5.8 нм, средним диаметром 27.1 нм) из Ba(OH)₂ и изопропилата титана при 225°C в течение 5 ч, поддерживая pH раствора около 13.

Сдерживания роста определенных граней BaTiO₃ можно достигнуть путем введения в реакционную среду добавок. Так, сообщается о синтезе

с применением полиакриловой кислоты, избирательно адсорбирующей на высокоэнергетичной грани (111) и затрудняющей рост кристалла в этом направлении [83]. В результате также были получены пластинчатые кристаллы.

Добавки могут способствовать образованию протяженных структур. Введение в реакционную среду аммиака приводит к росту кристаллов BaTiO_3 в форме волокон [81], однако механизм этого воздействия пока не установлен.

Более сложным, но и более эффективным способом контроля морфологии продукта является использование титансодержащего реагента-темплата. Такими темплатами служат обычно полтитанаты щелочных металлов со слоистой структурой, активные в реакциях ионного обмена ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ и др.). Проведение синтеза с ними требует подготовки: получить полтитанаты можно гидрогетермально, обрабатывая TiO_2 в среде NaOH или KOH (K_2CO_3) [82]. Образование BaTiO_3 происходит в результате обмена ионов Na^+ или K^+ на Ba^{2+} и последующей перестройки структуры со сдвигом слоев октаэдров TiO_6 друг относительно друга.

В условиях протекания механизма растворения-осаждения с образованием зародышей новой фазы в жидкой среде, ход процесса приводит к образованию изометричных кристаллов BaTiO_3 независимо от морфологии реагентов. Однако, если целью является получение продукта с сохранением морфологии реагента, необходимо, чтобы реакция осуществлялась по альтернативному механизму, исключающему растворение [87–90]. Наилучшего сохранения формы частиц исходных слоистых полтитанатов удастся достигнуть при относительно небольшой продолжительности реакции, низкой температуре, низкой концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и использовании добавки спирта [88, 90]. Понижение температуры до 100°C уменьшает растворимость полтитанатов. Полтитанаты хорошо растворимы в сильнощелочной среде, поэтому уменьшение концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ также ведет к желаемому результату. Введение этилового спирта снижает растворимость $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и обеспечивает насыщение раствора ионами Ba^{2+} при меньшем количестве этого реагента. С учетом этих сведений в результате синтеза при температурах от 100 до 150°C продолжительностью 24 ч были получены пластинчатые кристаллы и волокна BaTiO_3 (рис. 10 и 11).

Изменяя концентрацию $\text{Ba}(\text{OH})_2$, можно направить процесс по пути, сочетающему оба механизма гидрогетермальной реакции. В зависимости от вклада того или иного механизма будет изменяться форма частиц продукта. В работе [91] на основе протяженных частиц $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ были синтезированы разнообразные формы кристаллов BaTiO_3 в гидрогетермальных условиях (рис. 12).

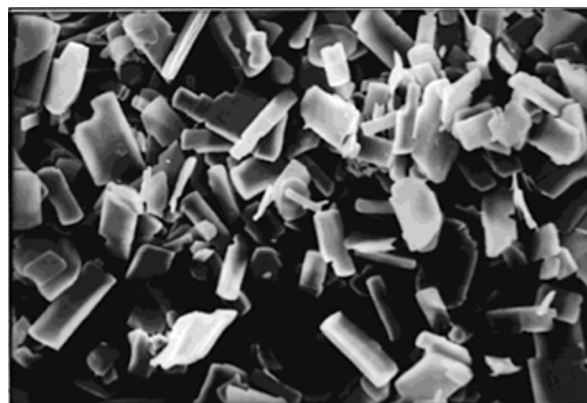


Рис. 10. Снимок СЭМ кристаллов BaTiO_3 , полученных гидрогетермально с использованием пластинчатых частиц $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ в качестве темплата [87]

Fig. 10. SEM image of BaTiO_3 crystals obtained hydrothermally using plate-like $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ particles as a template [87]

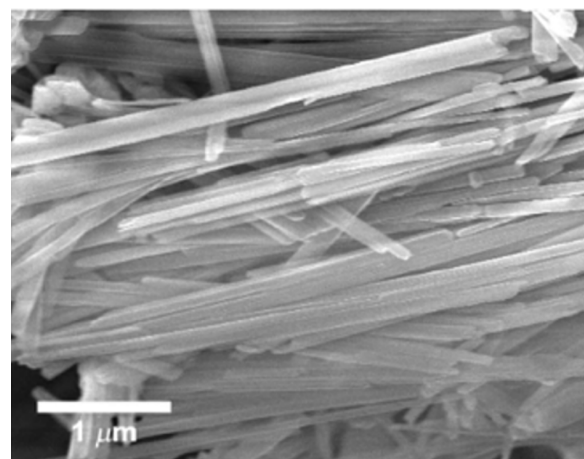


Рис. 11. Снимок СЭМ кристаллов BaTiO_3 , полученных гидрогетермально с использованием частиц $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ в форме брусков в качестве темплата [88]

Fig. 11. SEM image of BaTiO_3 crystals obtained hydrothermally using bar $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ particles as a template [88]

Управление морфологией BaTiO_3 при синтезе в солевом расплаве

Благодаря особенностям реакционной среды синтез в расплаве позволяет избежать многих недостатков рассмотренных ранее методов, однако обладает и собственными. Расплав чаще всего представляет собой эвтектическую смесь галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, но используются и соли с другими анионами, а также гидроксиды [92, 93]. Температура синтеза составляет от 300 до 1000°C в зависимости от природы расплава и реагентов. В перспективе рассматривается понижение температуры за счет использования в качестве среды ионных жидкостей.

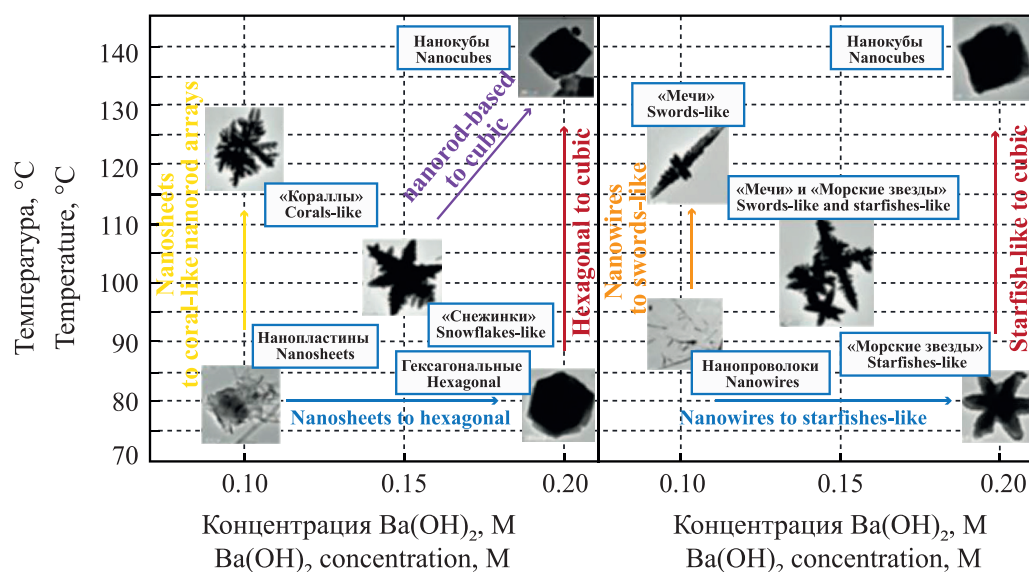


Рис. 12. Влияние концентрации $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и температуры гидротермального процесса на морфологию BaTiO_3 , синтезированного с использованием в качестве темплата частиц $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в форме: (а) нанотрубок; (б) нанобрусков [91]

Fig. 12. Effect of the $\text{Ba}(\text{OH})_2$ concentration and the hydrothermal process temperature on the morphology of BaTiO_3 synthesized using $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ particles as a template in the form of (a) nanotubes and (b) nanobars [91]

Процесс состоит из совместного помола рассчитанного количества реагентов и солей, служащих средой, и выдерживания этой смеси при температуре, превышающей температуру плавления солей. Для получения BaTiO_3 применяют TiO_2 и различные соединения бария (BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) в качестве реагентов [86, 93–96]. Жидкая среда облегчает транспорт ионов по сравнению с традиционной твердофазной реакцией, а также замедляет рост и агрегирование кристаллов BaTiO_3 [95]. По завершении выдержки на высокой температуре систему охлаждают и удаляют соли путем промывания водой. При синтезе BaTiO_3 очень важен контроль мольного соотношения реагентов, поскольку возможно образование полтитанатов [94]. Отмечается также, что использование аморфного TiO_2 как исходного вещества позволяет повысить чистоту продукта. Полное удаление ионов солей из полученного продукта невозможно, и BaTiO_3 неизбежно имеет примеси других катионов [94].

Принципы получения кристаллов с заданной морфологией заключается в сдерживании роста определенных граней кристаллов путем выбора состава солевой смеси. Высокое мольное отношение солей и реагентов затормаживает рост высокоэнергетичных граней. Установлено, что в среде KCl – NaCl ингибируется рост в направлении плоскостей (101) и (001), в результате получают кристаллы кубической формы. В среде K_2SO_4 – Na_2SO_4 замедляется рост грани (111), и продукт состоит из кристаллов в форме пластин [93]. Используются в солевом

расплаве и реагенты-темплата, которыми могут служить слоистые полтитанаты и TiO_2 с необходимой морфологией [86, 96]. Рекомендуются в качестве источника ионов Ba^{2+} легко растворимые соединения, такие как оксид или гидроксид, но не соли [86]. Важно, чтобы скорость растворения Ba -содержащего реагента была выше, чем скорость Ti -содержащего, и реакция происходила по твердофазному механизму путем насыщения TiO_2 ионами Ba^{2+} . В противном случае морфология темплата может быть утрачена. Пример кристаллов BaTiO_3 , синтезированных из BaO и TiO_2 в среде NaCl – KCl , приведен на рис. 13.

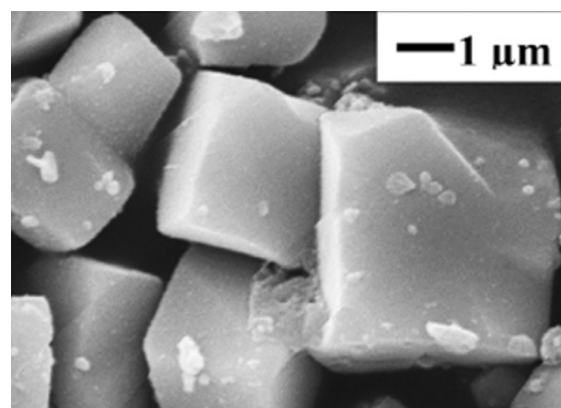


Рис. 13. Снимок СЭМ частиц BaTiO_3 , синтезированных в расплаве NaCl – KCl при 1080°C за 1 ч [93]

Fig. 13. SEM image of BaTiO_3 particles synthesized in a NaCl – KCl melt at 1080°C for 1 h [93]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Задачей настоящего обзора являлся анализ литературных данных о методах получения микро- и нанокристаллов BaTiO_3 высокой чистоты и гомогенности с целью нахождения метода, подходящего для синтеза порошковых материалов. Образование различных полтитанатов во многих случаях осложняет и получение чистого BaTiO_3 .

Экспериментальные данные о методах комплексобразования и золь-гель методе, разработанных с целью достижения высокой степени смешения реагентов и получения продукта заданного состава, далеко не всегда свидетельствуют о реализации этой идеи. Они не позволяют избавиться от побочных продуктов, таких как карбонаты и нестехиометрические соединения. Это наглядно подтверждается исследованиями синтезированных порошков методами ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа: в продукте, как правило, обнаруживаются следы карбонатов. Вспомогательные реагенты часто не удаляются полностью с поверхности и из объема синтезированного оксида. Несмотря на трудоемкую и дорогостоящую подготовку прекурсоров, температура их прокаливания бывает сопоставима с температурой обычного твердофазного синтеза.

Традиционный метод твердофазного синтеза имеет некоторые хорошо известные недостатки: он уступает методам «мокрой химии» в однородности исходной смеси реагентов и требует высоких температур для проведения реакции. Благодаря продолжительному развитию и совершенствованию этого метода удалось найти приемы, позволяющие изготавливать этим методом чистые мелкокристаллические оксиды (помол реагентов и продукта, неоднократный обжиг). Процесс синтеза сложных оксидов обычно занимает продолжительное время, но технически достаточно прост и не требует высоких затрат на реагенты и оборудование.

Гидротермальный метод использует мягкие условия и так же недорогие исходные вещества. Планирование процесса нуждается во внимательном контроле растворимости реагентов. Этот способ подходит для изготовления BaTiO_3 без примесей полтитанатов даже при несоблюдении мольного соотношения реагентов 1 : 1. Общим недостатком этого метода является присутствие адсорбированной воды на поверхности кристаллов оксидов и ОН-группы в роли структурных дефектов. Кроме того, для частиц титаната бария в гидротермальных условиях

свойственно вымывание ионов бария с поверхности. Возникающая при этом локальная нестехиометрия может проявляться при дальнейшем спекании керамики в виде нежелательного роста аномальных зерен и снижения диэлектрических характеристик. Продукт гидротермального синтеза часто прокаливают перед дальнейшим использованием в качестве керамического сырья. Гидротермальный метод предоставляет широкие возможности в управлении формой кристаллов сложных оксидов.

Перспективным является метод получения BaTiO_3 в среде сверхкритического водного флюида. К настоящему времени число работ, посвященных синтезу в этих условиях, ограничено и не позволяет составить объективную картину о достоинствах и недостатках метода.

Благодарности

Статья написана в рамках выполнения индикаторов по проектам, финансируемым из государственного бюджета или других внешних источников: Национальный проект «Наука и университеты» для достижения результата «Создание новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных исследователей (нарастающий итог)», FSFZ-2022-0003.

Acknowledgments

The study was conducted as part of the implementation of indicators for projects funded from the state budget or other external sources: The National Project “Science and Universities” to achieve the result “Creation of new laboratories, including under the guidance of young promising researchers (growing result),” FSFZ-2022-0003.

Вклад авторов

А.А. Холодкова, А.В. Резниченко, А.А. Васин – написание текста статьи, анализ и формулирование результатов.

А.А. Холодкова, А.В. Резниченко, А.А. Васин, А.В. Смирнов – концептуализация.

А.В. Смирнов – научное редактирование, общее руководство.

Authors' contributions

A.A. Kholodkova, A.V. Reznichenko, A.A. Vasin – writing the text of the article, analysis and formulation of results.

A.A. Kholodkova, A.V. Reznichenko, A.A. Vasin, A.V. Smirnov – conceptualization.

A.V. Smirnov – scientific editing, general management.

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

The authors declare no obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Pithan C., Hennings D., Waser R. Progress in the Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders for MLCC: Progress in Synthesis of Nanocrystalline BaTiO₃ Powders. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2006;2(1):1–14. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2005.02008.x>
- Brzozowski E., Castro M.S. Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000;20(14–15):2347–2351. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00148-5)
- Chaisan W., Yimnirun R., Ananta S., Cann D.P. Dielectric properties of solid solutions in the lead zirconate titanate-barium titanate system prepared by a modified mixed-oxide method. *Mater. Lett.* 2005;59(28):3732–3737. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.06.045>
- Kambale K.R.R., Kulkarni A.R.R., Venkataramani N. Grain growth kinetics of barium titanate synthesized using conventional solid state reaction route. *Ceram. Int.* 2014;40(1A):667–673. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.06.053>
- Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Utebekov T.A., Yuriev S.A. Features high-temperature synthesis of barium zirconium titanate powder by using zirconium dioxide nanopowders. *J. Alloys Compd.* 2015;652:364–370. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.124>
- Roy A.C., Mohanta D. Structural and ferroelectric properties of solid-state derived carbonate-free barium titanate (BaTiO₃) nanoscale particles. *Ser. Mater.* 2009;61(9):891–894. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.07.022>
- Buscaglia M.T., Bassoli M., Buscaglia V., Alessio R. Solid-State Synthesis of Ultrafine BaTiO₃ Powders from Nanocrystalline BaCO₃ and TiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005;88(9):2374–2379. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00451.x>
- Kainth S., Choudhary R., Upadhyay S., Bajaj P., Sharma P., Brar L.K., *et al.* Non-isothermal solid-state synthesis kinetics of the tetragonal barium titanate. *J. Solid State Chem.* 2022;312:123275. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123275>
- Qian H., Zhu G., Xu H., Zhang X., Zhao Y., Yan D., *et al.* Preparation of tetragonal barium titanate nanopowders by microwave solid-state synthesis. *Appl. Phys. A.* 2020;126(4):294. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03472-y>
- Sundarajan T., Prabu S.B., Vidyavathy S.M. Combined effects of milling and calcination methods on the characteristics of nanocrystalline barium titanate. *Mater. Res. Bull.* 2012;47(6):1448–1449. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.02.044>
- Clabel H.J.L., Awan I.T., Pinto A.H., Nogueira I.C., Bezzon V.D.N., Leite E.R., *et al.* Insights on the mechanism of solid state reaction between TiO₂ and BaCO₃ to produce BaTiO₃ powders: The role of calcination, milling, and mixing solvent. *Ceram. Int.* 2020;46(3):2987–3001. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.296>
- Nath A.K., Jiten C., Singh K.C., Laishram R., Thakur O.P., Bhattacharya D.K. Effect of Ball Milling Time on the Electrical and Piezoelectric Properties of Barium Titanate Ceramics. *Integr. Ferroelectr.* 2010;116(1):51–58. <https://doi.org/10.1080/10584587.2010.488572>
- Rotaru R., Peptu C., Samoila P., Harabagiu V. Preparation of ferroelectric barium titanate through an energy effective solid state ultrasound assisted method. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017;100(10):4511–4518. <https://doi.org/10.1111/jace.15003>
- Lee H.W., Kim N.W., Nam W.H., Lim Y.S. Sonochemical activation in aqueous medium for solid-state synthesis of BaTiO₃ powders. *Ultrason. Sonochem.* 2022;82:105874. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105874>
- Akbas H.Z., Aydin Z., Yilmaz O., Turgut S. Effects of ultrasonication and conventional mechanical homogenization processes on the structures and dielectric properties of BaTiO₃ ceramics. *Ultrason. Sonochem.* 2017;34:873–880. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.027>
- Jin S.H., Lee H.W., Kim N.W., Lee B.W., Hong G.G., *et al.* Sonochemically activated solid-state synthesis of BaTiO₃ powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021;41(9):4826–4834. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.043>
- Stojanovic B.D., Simoes A.Z., Paiva-Santos C.O., Jovalekic C., Mitic V.V., Varela J.A. Mechanochemical synthesis of barium titanate. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005;25(12):1985–1989. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.003>
- Stojanovic B.D. Mechanochemical synthesis of ceramic powders with perovskite structure. *J. Mater. Process. Technol.* 2003;143–144(1):78–81. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(03\)00323-6](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(03)00323-6)
- Ohara S., Kondo A., Shimoda H., Sato K., Abe H., Naito M. Rapid mechanochemical synthesis of fine barium titanate nanoparticles. *Mater. Lett.* 2008;62(17–18):2957–2959. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.083>
- Kozma G., Lipták K., Deák C., Rónavári A., Kukovecz Á., Kónya Z. Conversion Study on the Formation of Mechanochemically Synthesized BaTiO₃. *Chemistry.* 2022;54(2):592–602. <https://doi.org/10.3390/chemistry4020042>
- Kudlacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., Głab M., Dulian P., Bogucki R., Miernik K., *et al.* Mechanochemical Synthesis of BaTiO₃ Powders and Evaluation of Their Acrylic Dispersions. *Materials.* 2020;13(15):3275. <https://doi.org/10.3390/ma13153275>
- Kong L.B., Zhang T.S., Ma J., Boey F. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Prog. Mater. Sci.* 2008;53(2):207–322. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.001>
- Apaydin F., Parlak T.T., Yildiz K. Low temperature formation of barium titanate in solid state reaction by mechanical activation of BaCO₃ and TiO₂. *Materials Research Express.* 2020;6(12):126330. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6e0d>
- More S.P., Khedkar M.V., Jadhav S.A., Somvanshi S.B., Humbe A.V., Jadhav K.M. Wet chemical synthesis and investigations of structural and dielectric properties of BaTiO₃ nanoparticles. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020;1644(1):012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1644/1/012007>
- Hennings D., Mayr W. Thermal Decomposition of (Ba,Ti) Citrates into Barium Titanate. *J. Solid State Chem.* 1978;26(4):329–338. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90167-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90167-6)
- Kao C.F., Yang W.D. Preparation of barium strontium titanate powder from citrate precursor. *Appl. Organomet. Chem.* 1999;13(5):383–397. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0739\(199905\)13:5<383::AID-AOC836>3.0.CO;2-P](http://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199905)13:5<383::AID-AOC836>3.0.CO;2-P)
- Wang H. Inhibition of the formation of barium carbonate by fast heating in the synthesis of BaTiO₃ powders via an EDTA gel method. *Mater. Chem. Phys.* 2002;74:1–4. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00410-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00410-2)
- Sen S., Choudhary R.N.P., Pramanik P. Synthesis and characterization of nanostructured ferroelectric compounds. *Mater. Lett.* 2004;58(27–28):3486–3490. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.063>
- Aktaş P. Synthesis and Characterization of Barium Titanate Nanopowders by Pechini Process. *Celal Bayar University Journal of Science (CBUJOS).* 2020;16(3):293–300. <https://doi.org/10.18466/cbayarfbe.734061>
- Turky A.O., Rashad M.M., Bechelany M. Tailoring optical and dielectric properties of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ powders synthesized using citrate precursor route. *Mater. Des.* 2016;90:54–59. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.113>

31. Hsieh T.-H., Yen S.-C., Ray D.-T. A study on the synthesis of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method. *Ceram. Int.* 2012;38(1):755–759. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.001>
32. Durán P., Capel F., Tartaj J., Moure C. BaTiO₃ formation by thermal decomposition of a (BaTi)-citrate polyester resin in air. *J. Mater. Res.* 2001;16(1):197–209. <https://doi.org/10.1557/JMR.2001.0032>
33. Ries A., Simões A.Z., Cilense M., Zaghet M.A., Varela J.A. Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method. *Mater. Charact.* 2003;50(2–3):217–221. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00095-0](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00095-0)
34. Prado L.R., de Resende N.S., Silva R.S., Egues S.M.S., Salazar-Banda G.R. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* 2015;103:12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.09.011>
35. Duran P., Gutierrez D., Tartaj J., Moure C. Densification behaviour, microstructure development and dielectric properties of pure BaTiO₃ prepared by thermal decomposition of (Ba, Ti)-citrate polyester resins. *Ceram. Int.* 2002;28(3):283–292. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00092-X](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00092-X)
36. Luan W., Gao L. Influence of pH value on properties of nanocrystalline BaTiO₃ powder. *Ceram. Int.* 2001;27(6):645–648. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00012-8)
37. Lazarević Z.Ž., Vijatović M., Dohčević-Mitrović Z., Romčević N.Ž., Romčević M.J., Paunović N., et al. The characterization of the barium titanate ceramic powders prepared by the Pechini type reaction route and mechanically assisted synthesis. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2010;30(2):623–628. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.011>
38. Ashiri R., Nemati A., Sasani Ghamsari M. Crack-free nanostructured BaTiO₃ thin films prepared by sol–gel dip-coating technique. *Ceram. Int.* 2014;40(6):8613–8619. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.078>
39. Hayashi T., Ohji N., Hiraoka K., Fukunaga T., Maiwa H. Preparation and Properties of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Films by Sol–Gel Process. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993;32(9S):4092–4094. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.4092>
40. Demydov D., Klabunde K.J. Characterization of mixed metal oxides (SrTiO₃ and BaTiO₃) synthesized by a modified aerogel procedure. *J. Non-Cryst. Solids.* 2004;350:165–172. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2004.06.022>
41. Suslov A., Kobylanska S., Durilin D., Ovchar O., Trachevskii V., Jancar B., et al. Modified Pechini Processing of Barium and Lanthanum–Lithium Titanate Nanoparticles and Thin Films. *Nanoscale Res. Lett.* 2017;12(1):350. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2123-8>
42. Teh Y.C., Saif A.A., Poopalan P. Sol–Gel Synthesis and Characterization of Ba_{1-x}Gd_xTiO_{3+δ} Thin Films on SiO₂/Si Substrates Using Spin-Coating Technique. *Mater. Sci.* 2017;23(1):51–56. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.23.1.13954>
43. Devi L.R., Sharma H.B. Structural and optical parameters of sol–gel derived Barium Strontium Titanate (BST) thin film. *Mater. Today Proc.* 2022;65(5):2801–2806. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.219>
44. Pfaff G. Sol–gel synthesis of barium titanate powders of various compositions. *J. Mater. Chem.* 1992;2(6):591–594. <https://doi.org/10.1039/JM9920200591>
45. Phule P.P., Risbud S.H. Sol–gel synthesis and characterization of BaTi₄O₉ and BaTiO₃ powders. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings (MRS Online Proceedings Library)*. 1988;121:275–280. <https://doi.org/10.1557/PROC-121-275>
46. Cernea M. Sol–gel synthesis and characterization of BaTiO₃ powder. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2005;7(6):3015–3022.
47. Omar A.F.C., Hatta F.F., Kudin T.I.T., Mohamed M.A., Hassan O.H. Calcination Effect on Structural Transformation of Barium Titanate Ferroelectric Ceramic by Sol Gel Method. *Int. J. Eng. Adv. Technol.* 2019;9(1):5893–5896. <https://doi.org/10.35940/ijeat.A3023.109119>
48. Lemoine C., Gilbert B., Michaux B., Pirard J.P., Lecloux A. Synthesis of barium titanate by the sol–gel process. *J. Non-Cryst. Solids.* 1994;175(1):1–13. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90309-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90309-3)
49. Ianculescu A.C., Vasilescu C.A., Crisan M., Raileanu M., Vasile B.S., Calugaru M., et al. Formation mechanism and characteristics of lanthanum-doped BaTiO₃ powders and ceramics prepared by the sol–gel process. *Mater. Charact.* 2015;106:195–207. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.022>
50. Phule P.P., Risbud S.H. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO–TiO₂ system. *J. Mater. Sci.* 1990;25:1169–1183. <https://doi.org/10.1007/BF00585422>
51. Nanni P., Viviani M., Buscaglia V. Synthesis of Dielectric Ceramic Materials. In: Nalwa H.S. (Ed.). *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*. Academic Press; 1999. p. 429–55. <https://doi.org/10.1016/B978-012513905-2/50011-X>
52. Zheng C., Cui B., You Q., Chang Z. Characterization of BaTiO₃ Powders and Ceramics Prepared Using the Sol–gel Process, with Triton X-100 Used as a Surfactant. In: *The 7th National Conference on Functional Materials and Applications*. 2010. P. 341–346.
53. Bakken K., Pedersen V.H., Blichfeld A.B., Nylund I.-E., Tominaka S., Ohara K., Grande T., Einarsrud M.-A. Structures and Role of the Intermediate Phases on the Crystallization of BaTiO₃ from an Aqueous Synthesis Route. *ACS Omega.* 2021;6(14):9567–9576. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00089>
54. Singh M., Yadav B.C., Ranjan A., Kaur M., Gupta S.K. Synthesis and characterization of perovskite barium titanate thin film and its application as LPG sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2017;241:1170–1178. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.018>
55. Nagdeote S.B. Sol–gel Synthesis, Structural and Dielectric Characteristics of Nanocrystalline Barium Titanate Solid. *Macromol. Symp.* 2021;400(1):2100060. <https://doi.org/10.1002/masy.202100060>
56. Boulous M., Guillemet-Fritsch S., Mathieu F., Durand B., Lebey T., Bley V. Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO₃ powders and dielectric properties of corresponding ceramics. *Solid State Ion.* 2005;176(13–14):1301–1309. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.024>
57. Cai W., Rao T., Wang A., Hu J., Wang J., Zhong J., et al. A simple and controllable hydrothermal route for the synthesis of monodispersed cube-like barium titanate nanocrystals. *Ceram. Int.* 2015;41(3):4514–4522. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.11.146>
58. Lee W.W., Chung W.H., Huang W.S., Lin W.C., Lin W.Y., Jiang Y.R., et al. Photocatalytic activity and mechanism of nano-cubic barium titanate prepared by a hydrothermal method. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013;44(4):660–669. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.01.005>
59. Kumazawa H., Kagimoto T., Kawabata A. Preparation of barium titanate ultrafine particles from amorphous titania by a hydrothermal method and specific dielectric constants of sintered discs of the prepared particles. *J. Mater. Sci.* 1996;31(10):2599–2602. <https://doi.org/10.1007/BF00687288>

60. Ávila H.A., Ramajo L.A., Reboredo M.M., Castro M.S., Parra R. Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ from different Ti-precursors and microstructural and electrical properties of sintered samples with submicrometric grain size. *Ceram. Int.* 2011;37(7):2383–2390. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.032>
61. Zhu X., Zhang Z., Zhu J., Zhou S., Liu Z. Morphology and atomic-scale surface structure of barium titanate nanocrystals formed at hydrothermal conditions. *J. Cryst. Growth.* 2009;311(8):2437–2442. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.016>
62. Zhu K., Qiu J., Kajiyoshi K., Takai M., Yanagisawa K. Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties. *Ceram. Int.* 2009;35(5):1947–1951. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.018>
63. Hertl W. Kinetics of Barium Titanate Synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988;71(10):879–883. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07540.x>
64. MacLaren I., Ponton C.B. A TEM and HREM study of particle formation during barium titanate synthesis in aqueous solution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000;20(9):1267–1275. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00287-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00287-3)
65. Eckert J.O., Hung-Houston C.C., Gersten B.L., Lencka M.M., Riman R.E. Kinetics and Mechanisms of Hydrothermal Synthesis of Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996;79(11):2929–2939. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08728.x>
66. Pinceloup P., Courtois C., Vincens J., Leriche A., Thierry B. Evidence of a dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999;19(6–7):973–977. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00356-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00356-2)
67. Walton R.I., Millange F., Smith R.I., Hansen T.C., O'Hare D. Real Time Observation of the Hydrothermal Crystallization of Barium Titanate Using *in Situ* Neutron Powder Diffraction. *J. Am. Chem. Soc.* 2001;123(50):12547–12555. <https://doi.org/10.1021/ja011805p>
68. Lencka M.M., Riman R.E. Hydrothermal synthesis of perovskite materials: Thermodynamic modeling and experimental verification. *Ferroelectrics.* 1994;151(1):159–164. <https://doi.org/10.1080/00150199408244737>
69. Lencka M.M., Riman R.E. Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. *Chem. Mater.* 1993;5(1):61–70. <https://doi.org/10.1021/cm00025a014>
70. Akbulut Özen S., Özen M., Şahin M., Mertens M. Study of the hydrothermal crystallization process of barium titanate by means of X-ray mass attenuation coefficient measurements at an energy of 59.54 keV. *Mater. Charact.* 2017;129:329–335. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.05.006>
71. Neubrand A., Lindner R., Hoffmann P. Room-Temperature Solubility Behavior of Barium Titanate in Aqueous Media. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004;83(4):860–864. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01286.x>
72. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P. Synthesis of fine-crystalline tetragonal barium titanate in low-density water fluid. *J. Supercrit. Fluids.* 2015;105:201–208. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.05.004>
73. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P., Tyablikov A.S. Crystalline barium titanate synthesized in sub- and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids.* 2016;117:194–202. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.06.018>
74. Hayashi H., Noguchi T., Islam N.M., Hakuta Y., Imai Y., Ueno N. Hydrothermal synthesis of BaTiO₃ nanoparticles using a supercritical continuous flow reaction system. *J. Cryst. Growth.* 2010;312(12–13):1968–1972. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.03.034>
75. Hakuta Y., Ura H., Hayashi H., Arai K. Effect of water density on polymorph of BaTiO₃ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions. *Mater. Lett.* 2005;59(11):1387–1390. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.063>
76. Aoyagi S., Kuroiwa Y., Sawada A., Kawaji H., Atake T. Size effect on crystal structure and chemical bonding nature in BaTiO₃ nanopowder. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2005;81(3):627–630. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0834-z>
77. Frey M.H., Payne D.A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 1996;54(5):3158–3168. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.3158>
78. Hennings D., Schnell A., Simon G. Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982;65(11):539–544. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10778.x>
79. Lee T., Aksay I.A. Hierarchical Structure–Ferroelectricity Relationships of Barium Titanate Particles. *Cryst. Growth Des.* 2001;1(5):401–419. <https://doi.org/10.1021/cg010012b>
80. Kozawa T., Onda A., Yanagisawa K. Accelerated formation of barium titanate by solid-state reaction in water vapour atmosphere. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009;29(15):3259–3264. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.031>
81. Buscaglia V., Buscaglia M.T. Synthesis and Properties of Ferroelectric Nanotubes and Nanowires: A Review. In: Alguero M., Gregg J.M., Mitoseriu L. (Eds.). *Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues, and Nanoscale Effects*. First Edit. John Wiley & Sons; 2016. P. 200–231. <https://doi.org/10.1002/9781118935743.ch8>
82. Bao N., Shen L., Gupta A., Tatarenko A., Srinivasan G., Yanagisawa K. Size-controlled one-dimensional monocrystalline BaTiO₃ nanostructures. *Appl. Phys. Lett.* 2009;94(25):253109. <https://doi.org/10.1063/1.3159817>
83. Maxim F., Ferreira P., Vilarinho P. Strategies for the Structure and Morphology Control of BaTiO₃ Nanoparticles. In: *New Applications for Nanomaterials. Series: Micro and Nanoengineering*. 2014. V. 22. P. 83–97.
84. Yosenick T.J., Miller D.V., Kumar R., Nelson J.A., Randall C.A., Adair J.H. Synthesis of nanotubular barium titanate via a hydrothermal route. *J. Mater. Res.* 2005;20(4):837–843. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0117>
85. Kong X., Hu D., Ishikawa Y., Tanaka Y., Feng Q. Solvothermal Soft Chemical Synthesis and Characterization of Nanostructured Ba_{1-x}(Bi_{0.5}K_{0.5})_xTiO₃ Platelike Particles with Crystal-Axis Orientation. *Chem. Mater.* 2011;23(17):3978–3986. <https://doi.org/10.1021/cm2015252>
86. Huang K.C., Huang T.C., Hsieh W.F. Morphology-controlled synthesis of barium titanate nanostructures. *Inorg. Chem.* 2009;48(19):9180–9184. <https://doi.org/10.1021/ic900854x>
87. Feng Q., Hirasawa M., Yanagisawa K. Synthesis of crystal-axis-oriented BaTiO₃ and anatase platelike particles by a hydrothermal soft chemical process. *Chem. Mater.* 2001;13(2):290–296. <https://doi.org/10.1021/cm000411e>
88. Kang S.O., Park B.H., Kim Y.I. Growth mechanism of shape-controlled barium titanate nanostructures through soft chemical reaction. *Cryst. Growth Des.* 2008;8(9):3180–3186. <https://doi.org/10.1021/cg700795q>

89. Li Y., Gao X.P., Pan G.L., Yan T.Y., Zhu H.Y. Titanate nanofiber reactivity: Fabrication of MTiO_3 ($M = \text{Ca, Sr, and Ba}$) perovskite oxides. *J. Phys. Chem. C*. 2009;113(11): 4386–4394. <https://doi.org/10.1021/jp810805f>
90. Xue L., Yan Y. Controlling the morphology of nanostructured barium titanate by hydrothermal method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010;10(2):973–979. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1884>
91. Bao N., Shen L., Srinivasan G., Yanagisawa K., Gupta A. Shape-controlled monocrystalline ferroelectric barium titanate nanostructures: From nanotubes and nanowires to ordered nanostructures. *J. Phys. Chem. C*. 2008;112(23):8634–8642. <https://doi.org/10.1021/jp802055a>
92. Kanatzidis M.G., Poeppelmeier K.R., Bobev S., Guloy A.M., Hwu S.J., Lachgar A., et al. Report from the third workshop on future directions of solid-state chemistry: The status of solid-state chemistry and its impact in the physical sciences. *Prog. Solid State Chem.* 2008;36(1–2):1–133. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.02.002>
93. Özen M., Mertens M., Snijders F., Hondt H.D., Cool P. Molten-salt synthesis of tetragonal micron-sized barium titanate from a peroxy-hydroxide precursor. *Adv. Powder Technol.* 2017;28(1):146–154. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.09.007>
94. Gorokhovskiy A.V., Escalante-Garcia J.I., Sánchez-Monjarás T., Vargas-Gutierrez G. Synthesis of barium titanate powders and coatings by treatment of TiO_2 with molten mixtures of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 and KOH . *Mater. Lett.* 2004;58(17–18):2227–2220. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.01.025>
95. Zhang Y., Wang L., Xue D. Molten salt route of well dispersive barium titanate nanoparticles. *Powder Technol.* 2012;217: 629–633. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.11.043>
96. Zhao W., E L., Ya J., Liu Z., Zhou H. Synthesis of High-Aspect-Ratio BaTiO_3 Platelets by Topochemical Conversion and Fabrication of Textured $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -32.5 PbTiO_3 Ceramics. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012;33(7):2305–2308. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.7.2305>

Об авторах

Холодкова Анастасия Андреевна, к.х.н., старший научный сотрудник, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78); младший научный сотрудник, кафедра физической химии, Химический факультет, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» (119234, Россия, Москва, ул. Колмогорова, 1, стр. 3). E-mail: anakholo@gmail.com. Scopus Author ID 56530861400, ResearcherID M-2169-2016, SPIN-код РИНЦ 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

Резниченко Александр Владимирович, инженер-исследователь, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: 250871rav@gmail.com. Scopus Author ID 56600221500, SPIN-код РИНЦ 2167-7678

Васин Александр Александрович, к.т.н., старший научный сотрудник, Лаборатория керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: alexandrvasin123@gmail.com. Scopus Author ID 57211840246, ResearcherID K-3214-2015, SPIN-код РИНЦ 3864-9132, <https://orcid.org/0000-0002-9501-2316>

Смирнов Андрей Владимирович, к.т.н., заведующий Лабораторией керамических материалов и технологий, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: smirnov_av@mirea.ru. Scopus Author ID 56970389000, ResearcherID J-2763-2017, SPIN-код РИНЦ 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>

About the authors

Anastasia A. Kholodkova, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia); Junior Researcher, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University (1–3, Kolmogorova ul., Moscow, 119234, Russia). E-mail: anakholo@gmail.com. Scopus Author ID 56530861400, ResearcherID M-2169-2016, RSCI SPIN-code 7256-7784, <https://orcid.org/0000-0002-9627-2355>

Alexander V. Reznichenko, Research Engineer, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: 250871rav@gmail.com. Scopus Author ID 56600221500, RSCI SPIN-code 2167-7678

Alexander A. Vasin, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: alexandrvasin123@gmail.com. Scopus Author ID 57211840246, ResearcherID K-3214-2015, RSCI SPIN-code 3864-9132, <https://orcid.org/0000-0002-9501-2316>

Andrey V. Smirnov, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Ceramic Materials and Technologies, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: smirnov_av@mirea.ru. Scopus Author ID 56970389000, ResearcherID J-2763-2017, RSCI SPIN-code 2919-9250, <https://orcid.org/0000-0002-4415-5747>