X線回折法によるチタン酸バリウム粉末中の 未反応酸化バリウムの定量*

脇野 喜久男， 村田 充弘**

(1972 年 7 月 3 日受理)

酸化チタンと炭酸バリウムとの固相反応によって合成されるチタン酸バリウム粉末中の未反応酸化バリウムをX線回折法によって定量した。本実験では、合成過程のチタン酸バリウム結晶は格子不整の多い結晶になるためX線回折線はブロードになり近接する(002)，(200)面の回折線は重なった。この重なりを“回折線の重なり”と定義して数値化した。この“回折線の重なり”の値と未反応酸化バリウム量の間に再現性のよい相関関係が見いだされ、この関係を利用して0.3%から10%の未反応酸化バリウムが定量できた。X線回折強度に基づく従来からの定量法に比較して本法の定量下限は低い。本法は試料履歴が一定に保てる製造工程における現場分析法として有効である。

1 緒 言

チタン酸バリウムは強誘電物質で、高誘電率磁器材料、圧電、電陶材料として工業上有用である。

通常チタン酸バリウムは、酸化チタンと炭酸バリウム粉末の混合物を1300°C以上の高温で反応させて合成されている¹⁾。通常の窯業的な方法によって作られるチタン酸バリウム磁器の電気諸特性は、使用されるチタン酸バリウム粉末の化学的特性によって大きく影響を受ける。チタン酸バリウム粉末中の未反応酸化バリウムは磁器組成の不均一の原因となり、未反応酸化バリウム量の増加は磁器の誘電率の低下や誘電体損失の増加の原因となる。そのため、未反応酸化バリウム量の管理は、生産工程の管理上重要である。

未反応酸化バリウムは希酢酸に対する酸化バリウムの選択的溶解反応を利用する化学分析法によって求められるが²⁾、合成条件の検討などのように試料数が多い場合にはさらに迅速な方法が望まれる。

チタン酸バリウムは、室温ではa軸3.994Å，c軸4.038Åの正方晶である。整った結晶では(002)，(200)

面のX線回折線は分離するが、反応過程のように結晶格子に不整の多い結晶の場合には、それら回折線は重なる。本実験では、この重なりを“回折線の重なり”と定義して数値化し、“回折線の重なり”の値と未反応酸化バリウム量の関係について合成温度の異なる試料を用いて検討した結果、両者の間に再現性のよい相関関係が認められた。この関係は一定の条件のもとでは安定して再現するため、“回折線の重なり”から間接的に未反応酸化バリウムが迅速に求められることがわかった。

2 実 験

2.1 試料の調製

酸化チタン粉末(純度99%，平均粒径0.3μ)と炭酸バリウム粉末(純度99%，平均粒径1μ)をモル比で1.000になるようにはかりとり、湿式混合して乾燥した。その混合粉末を1000～1350°Cの温度で1時間加熱処理し測定用試料粉末とした。

2.2 未反応酸化バリウムの定量

試料の適当量(未反応酸化バリウムとして5～30mgを含む採取量)をとり、0.2N酢酸50mlを正確に加える。室温で20分間かき混ぜて未反応酸化バリウムを溶解させる。ろ液について蛍光分析を行ない、515nmの蛍光輝度を測定する。検量線法によって酸化バリウム量を求める。使用した装置は、蛍光分析用アタッチメントを取

* エレクトロセラミックスおよびその材料の分析に関する研究(第3報)。前報は村田充弘，北尾彰廣：本誌，21，1231(1972)

** 村田製作所：京都府乙訓郡長岡町

り付けた島津製作所製 QB-50 型分光光度計である。

2.3 希酢酸溶解性チタンの定量

0.2 g の試料を 100 ml 三角フラスコにとり 1N 酢酸 30 ml と 0.2M EDTA 溶液 10 ml を加える。還流器を取り付け 90°C で 1 時間加熱する。ろ過したのち、ろ液に 5% 過酸化水素水 5 ml を加え水を加えて正確に 50 ml とする。362 nm の吸光度を測定し検量線からチタン量を求める。使用した装置は、島津製作所製 MPS-50 型分光光度計である。

2.4 X 線回折線の測定

チタン酸バリウムの生成を確認するため、 2θ で 20~60° の範囲の X 線回折図形を記録した。(002), (200) の回折線は近接して重なるため、スリットを狭くし、小さい走査速度で 44.5~46.0 の 2θ 範囲について X 線回折図形を記録した。測定条件を Table I に示す。装置としては、測定 X 線強度を上げるために、強力な X 線源が得られる回転銅陽極をもつ理学電機製 RU-3L 型 X 線回折装置を用いた。

Table I Operating conditions

Rotating anode	Cu
Filter	Ni
Tube voltage	60 kV
Tube current	100 mA
Divergence slit	1/6°
Soller slit	1/6°
Receiving slit	0.15 mm
Scanning speed of goniometer	1/8°/min
Chart speed	10 mm/min
Time constant of ratemeter	8 sec
Detector	S. C.

3 結果および考察

3.1 加熱処理による生成物と (002), (200) X 線回折図形

実験した温度範囲の加熱による生成物の X 線回折図形は、チタン酸バリウムの回折線だけであった。しかし、2.2 で示す化学分析法によれば、1000°C で加熱処理した試料の未反応酸化バリウム量は約 6% であり、熱天びんの測定結果では 1000°C 以上での重量変化が認められないことから、未反応酸化バリウムは無定形の状態が存在しているものと思われる。未反応の酸化チタンについては、その存在量は未反応酸化バリウム量の約 1/2 であるため、X 線回折では酸化チタンの回折線が検出されなかったものと思われる。

小さい走査速度による (002), (200) 面の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。加熱温度が高いほど両回折線の分離がよくなっている。

Fig. 1 Profiles of 002 and 200 reflections of synthesized BaTiO_3 taken with $\text{CuK}\alpha$ radiation

Synthesizing temp.: (1) 1000°C, (2) 1100°C, (3) 1200°C, (4) 1350°C; Raw material—1:1 mixture of BaCO_3 (1 μ) and TiO_2 (0.3 μ); “Overlapping value” defined in this experiment is P_2/P_1 .

3.2 X 線回折線の重なり

(002), (200) 面の X 線回折線の重なりを数値化するため、回折線の重なりを次のように定義する。

$$V = \frac{P_2}{P_1}$$

ここに、V は回折線の重なり、 P_1 は (200) 面の回折線強度、 P_2 は (200), (002) 面の両回折角度の中間角度における回折強度とする (Fig. 1)。

この“回折線の重なり”と (200) 面の回折線の 2/3 値幅との関係を Fig. 2 に示す。両者間にはよい相関関係が認められ、定義した“回折線の重なり”は回折線の広がり間接的に示していると思われる。“回折線の重なり”の値で 0.45 以上では 2/3 値幅が大きくなって、直線のこう配が変化しているのは、X 線源の $\text{Cu-K}\alpha_1$, $\text{K}\alpha_2$ による回折が重なっているためと考えられる。

3.3 結晶の格子不整

固体反応であるので、反応過程ではチタン酸バリウム結晶は多くの結晶格子の不整や欠陥をもつと考えられる。X 線回折線の広がり原因には種々の要因が考えられるが、著者らの実験では結晶格子の不整や欠陥が X 線回折線の広がり主要因と考えられる。0.2N 酢酸には試料中の未反応酸化バリウムだけが溶解するが、0.75N 酢酸で加熱すれば未反応酸化バリウムと格子不整の多い

Fig. 2 Relation between the "overlapping value" and the 2/3 width of the 200 diffraction peak on synthesized BaTiO_3

チタン酸バリウムが溶解する。そこで、この溶出するチタン量を定量した。酢酸処理後の試料のX線回折線が鋭くなることから、格子不整の多いチタン酸バリウム結晶が溶出したことが確かめられた。測定された溶出チタン量には、粒度の相違による溶解量の誤差が含まれるが、電子顕微鏡で観察した結果、粒子径はほぼ 0.6μ であったため、粒度の相違による溶解量の誤差の補正はしていない。ただし、 1350°C で処理された試料については、粗大粒子が認められたので、溶出チタン量は若干低い推定値になっていると考えられる。結果を Fig. 3 に示す。低温で加熱処理された試料ほど溶解チタン量は多く、格子不整の多いチタン酸バリウム結晶が多いことを示していると思われる。

Fig. 3 Relation between amounts of soluble titanium with acetic acid and synthesizing temperatures on synthesized BaTiO_3

さらに、Hall⁹⁾の方法によってX線回折線の広がりから結晶の格子不整の程度を推定した。Fig. 4 に希酢酸溶解性チタン量とX線回折法による格子不整の程度の推

定値との関係を示す。両者の傾向はよく一致している。以上のことから、低温で加熱された未反応物の多い試料ほど、結晶格子の不整や欠陥をもったチタン酸バリウム結晶を多く含んでいるといえることができる。

Fig. 4 Relation between amounts of soluble titanium and the degree of the disorder of the crystal lattice on synthesized BaTiO_3

3.4 “回折線の重なり”と未反応酸化バリウム量の関係

未反応物が多い試料ほど格子不整の多いチタン酸バリウム結晶が多く含まれることがわかったので、未反応酸化バリウム量と“回折線の重なり”との関係について検討した。Fig. 5 に示すように、“回折線の重なり”の値と約 10% までの未反応酸化バリウム量の対数との間には再現性のよい直線関係が認められた。ある相関関係が未反応酸化バリウム量とチタン酸バリウム結晶の格子不整の程度との間にあり、常に Fig. 5 に示す関係が成立するとは考えられず、Fig. 5 の関係は実験条件が変われ

Fig. 5 Relation between uncombined BaO (%) and the "overlapping value" on synthesized BaTiO_3

Ba/Ti molar ratio: $\triangle$ — 0.950, $\bullet$ — 1.000;
Particle size of TiO_2 : (1) 0.3μ , (2) 7.5μ

ば変化すると思われる。しかし、一定の実験条件のもとでは、“回折線の重なり”の値と未反応酸化バリウム量との相関関係は再現性よく安定して見いだされ、未反応酸化バリウムの分析にじゅうぶん利用できると思われる。

3.5 粒径の影響

“回折線の重なり”に及ぼす酸化チタンの粒径の影響を知るため、平均粒径 7.5μ の酸化チタンを用いてチタン酸バリウムを合成し、(002)、(200) 面の X 線回折図形を記録した。結果を Fig. 5 に示す。酸化チタンの粒径が異なると“回折線の重なり”は大きく異なった。同一酸化チタン粒径であれば、“回折線の重なり”と未反応酸化バリウム量の対数との関係は直線関係となる。そのため、試料の“回折線の重なり”の値から、あらかじめ求めておいた検量線により未反応酸化バリウム量を求める場合、試料と標準試料とに用いる酸化チタンの粒径は同一でなければならない。

3.6 測定結果

同一試料の“回折線の重なり”測定値の再現性を知るため 5 回の測定をくりかえした結果、平均値 ($\bar{x}$) は 0.209、標準偏差 (σ) は 0.0073 であった。

実際試料の分析結果を Table II に示す。ほぼ満足すべき結果が得られ、実用分析法として本法は有効であると思われる。X 線回折線強度から目的成分を定量する通常の X 線回折法に比べて、本法は検出感度の点ですぐれている。

Table II Results of analysis of BaTiO₃

Sample	Uncombined BaO (%)	
	Proposed method	Chemical method
A	0.72	0.60
B	0.70	0.64
C	0.69	0.76

4 結 言

固相反応により合成されるチタン酸バリウム粉末中の 0.3~10% の未反応酸化バリウムを、X 線回折法によって定量した。定量下限の低いことが本法の特徴である。試料と標準試料とに用いられる酸化チタンの粒径は等しくなければならないので、同一履歴の多数の試料を分析しなければならない場合などに本法は有用である。

終わりに、X 線回折装置の使用に対して便宜を計ってくださいました理学電機工業株式会社技術サービスのか

たがたに謝意を表します。

(1971年10月、第8回X線分析討論会において発表)

文 献

- 1) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 藤田 恭: 工化, **70**, 847 (1967).
- 2) 久保輝一郎, 神力喜一: 同上, **54**, 16 (1951).
- 3) 仁田 勇監修: “X線結晶学”, 下, p. 618 (1961), (丸善).

☆

Determination of uncombined barium oxide in barium titanate by the X-ray diffraction method.

(Studies on analysis of electroceramics and its raw materials. III.) Kikuo WAKINO and Michihiro MURATA (Murata Mfg. Co., Ltd., Nagaoka-cho, Otokuni-gun, Kyoto-fu)

The determination of uncombined barium oxide in barium titanate which is synthesized from barium carbonate and titanium dioxide at high temperatures can be a useful production test. Although the acetic acid technique is used as a chemical test, more rapid method is required. The authors have studied the X-ray diffraction method to satisfy the requirement.

The crystal structure of barium titanate is tetragonal at the room temperature and the lattice constants are $a=3.994\text{\AA}$ and $c=4.038\text{\AA}$. The X-ray diffraction peaks of the 002 and 200 reflections of a perfect crystal of barium titanate are separate from each other. However, if the crystal lattice of barium titanate is disordered during the synthesis, these diffraction peaks overlap each other.

The “overlapping value” is defined in order to express quantitatively the degree of the overlapping of the 002 and 200 reflections (Fig. 1) and is used to estimate uncombined barium oxide. It is found that the “overlapping value” increases when the temperature of the synthesis decreases. There are many factors of the broadening of the diffraction peaks. It is supposed that in this experiment the main factor is the disorder of the crystal lattice of barium titanate. Because perfect crystals of barium titanate are insoluble in acetic acid, the amount of the titanium soluble in acetic acid in the specimen is determined in order to examine the supposition. The amount of the soluble titanium increases as the temperature of the synthesis decreases. Moreover, the disorder of the crystal lattice of barium titanate is examined by Hall's method of X-ray diffractometry. Both results show a similar tendency. Therefore, the content of barium atoms which are not in their normal position in the crystal frame can be identified as the content of uncombined barium oxide from the “overlapping value”.

A linear relationship is observed between the “overlapping value” and the logarithm of the content of uncombined barium oxide which is determined by the acetic acid technique, when this content is between 0.3 and 10%. As the results of the experiment with the specimens which are synthesized by using the different kinds of titanium dioxide, the particle size of which are 0.3 and $7.5\mu\text{m}$ respectively, it becomes

clear that the particle size affects the "overlapping value" very seriously. However, the above-mentioned linear relationship holds for specimens prepared from the same titanium dioxide. Therefore, the calibration curve should be prepared by using the same titanium dioxide as that is used for samples.

The results by the proposed method and the acetic

acid technique agree well, and the proposed method is useful for the production test in the synthetic process. The detecting limit of this method is about 0.3%, which is not achieved by the ordinary X-ray diffraction method.

(Received July 3, 1972)

液相クロマトグラフィーにおける展開剤組成と 段階フロントの関係の利用*

鈴木 政雄, 滝谷 昭司**

(1972 年 7 月 24 日受理)

液相クロマトグラフィーにおいてデミキシングによって生ずる各フロントの移動率を表わす K_β , K_γ 値と展開剤中の極性成分の濃度との関係を薄層クロマトグラフィーおよび乾式カラムクロマトグラフィーについて調べ, 展開剤の選択へ応用することを試みた。

展開剤としてはアセトン-3*N* 塩酸系とクロロホルム-1-ブタノール-ジエチルアミン系を用いた。塩酸または 1-ブタノールによって β フロントが形成され, またジエチルアミンによって γ フロントが形成された。各展開剤系における極性成分の一定濃度範囲において, その濃度 (モルパーセント) と $1/K_\beta - 1(1/K_\gamma - 1)$ の対数値間に直線関係が薄層および乾式カラムクロマトグラフィーでともに成立していた。またこの関係を利用して各フロント上に移動する物質と, ゾーン内に移動する物質との分離に適した展開剤組成の選択ができることがわかった。

1 緒 言

液相クロマトグラフィーにおける展開剤組成の選択方法としては, 経験的方法や, いわゆる溶出力系列, 錯形成系での逆相クロマトグラフィーにおける分配係数などを利用した方法などいくつかの方法がある。Merkus¹⁾ は薄層クロマトグラフィー (TLC) による金属イオンの分離に対して, アセトン-塩酸系展開剤の錯形成能を有する成分である塩酸と金属イオンの R_M 値 $\{\log(1/R_f - 1)\}$ との関係から分離に適した展開剤組成を求める方法を報告しているが, 展開剤組成と段階フロントの位置との関係については述べていない。一方, 段階フロントの位置は, 展開剤組成によって変化し, 各フロントを展

開剤先端から α , β , γ , …… とすると β フロントについては式 (1) が成立することが知られている²⁾。

$$\log\left(\frac{1}{K_\beta} - 1\right) = \kappa - \xi \log C_M \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

K_β は (液面から β フロントまでの距離)/(液面から α フロントまでの距離), C_M は極性の大きい成分のモルパーセント, κ , ξ は定数である。今回, 著者らは TLC においてモデル試料につき, 式 (1) の関係を利用した展開剤の選択を試み, さらに γ フロントについても K_γ 値に対して式 (1) と同様な関係が成立し, 展開剤組成の選択に利用できるか否か, また TLC によって求められた展開剤組成を乾式カラムクロマトグラフィー (DCC) に利用できるか否かについて検討した結果を報告する。

2 計算方法

式 (1) において κ , ξ が既知の極性, 非極性の 2 成分

* 薄層クロマトグラフィーとカラムクロマトグラフィーの相関性の研究 (第 4 報)。前報は 滝谷昭司, 鈴木政雄: 衛生化学, **16**, 86 (1970)

** 東京理科大学薬学部薬品分析化学教室: 東京都新宿区市ヶ谷船河原町