研究

アルコキシド共沈による BaO-TiO₂ 系化合物の生成*

諏訪 佳子**, 杉本 良樹**, 中 重治**

Yoshiko Suwa, Yoshiki Sugimoto and Shigeharu Naka: Preparation of Compounds in BaO-TiO₂ System by Coprecipitation from Alkoxides

The stability of several compounds in the system BaO-TiO₂ coprecipitated from the alkoxides were investigated. The samples in which the mole ratios of BaO to TiO₂ were 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 2/9, 1/5 and 1/9 were prepared by the simultaneous hydrolysis of barium isopropoxide and titanium isopropoxide. On the as-prepared specimens, only 1/1 specimen crystallized as a single phase of cubic BaTiO₃, 2/1 was composed of cubic BaTiO₃ and Ba(OH)₂·H₂O, and all others in the TiO₂-rich region were of amorphous forms. It is suggested that Ba²⁺ in the 1/1 solution reacts as a strong Lewis acid and directly combines with Ti(OiPr)₆²⁻, and a double alkoxide, Ba[Ti(OiPr)₆] is formed in isopropanol solution. In the TiO₂-rich region, the polymerization takes place on the formation of Ti-O-Ti bridge following the hydrolysis of Ti(OiPr)₄, resulting in the precipitation of amorphous phase.

By heating at 800°C of 1/2 and 1/5 specimens, the single phases of BaTi₂O₅ and BaTi₅O₁₁ were formed respectively. Thus far the single phases of these compounds have not been obtained. Since BaTi₂O₅ and BaTi₅O₁₁ begin to decompose above 1200°C, they are considered to be a low temperature form or a metastable form.

(Received October 4, 1977)

I 緒 言

酸化物の湿式調製法は、高純度で粒形制御の容易な粉末を得られるところから広く焼結材料粉末の調整に用いられている。得られた酸化物微粉末は、活性で表面エネルギーが高く、準安定相や高温安定相が常温もしくは低温で出現することもある。また、出発原料の性質が生成物の性質や反応性に影響を与えることがあるなど、構造化学的にも興味ある現象が知られている。

BaO-TiO₂ 系において、生成相やその安定性は出発原料調整法、熱履歴などによってかなり異なる結果が報告されている。本報告では、バリウムおよびチタンイソプロポキシドを種々の組成比に混合し同時加水分解して得られる試料についてその生成相を同定し安定性を検討した。

II 実 験

II-1 試料の調製

バリウムイソプロポキシドとチタンイソプロポキシドの同時加水分解法によって BaO-TiO₂ 系化合物を調製した^{1,2)}。バリウムイソプロポキシド溶液は、バリウムを窒素気流中、約 80°C でイソプロパノールに溶かし、約 0.2 mol/l の濃度となるよう調製した。チタンイソプロポキシド溶液は、市販のチタンイソプロポキシドをイソ

プロパノールに溶かして約 1 mol/l になるよう調製した。バリウムの濃度は硫酸バリウムとして、チタンの濃度は二酸化チタンとしてそれぞれ重量分析によって決定した。

両溶液を Ba/Ti モル比 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 2/9, および 1/9 の割合に四ツ口フラスコに秤取し、イソプロパノールの沸点 82°C 付近で窒素気流中 2 時間還流、攪拌を続けた。その後、あらかじめ脱炭酸した蒸留水をゆっくり滴下しさらにこの状態で 3 時間熟成し、室温に冷却した。沈殿物を遠心分離後、室温で 48 時間真空乾燥し、デシケータに保存した。粒径約 100 Å の白色粉末である。この調製試料を空気中で 800°C から 1310°C までの温度で加熱した。生成相は粉末 X 線回折法で同定した。

III 結果と考察

III-1 調製組成と生成相

各試料の X 線による生成相の同定結果を Table 1 に示す。

1) Ba/Ti=2/1 調製試料

沈殿物は非常に結晶性の悪い BaTiO₃ と、結晶性のよい Ba(OH)₂·H₂O からなっていた。800°C 以上の加熱で単斜型 β-Ba₂TiO₄ 単一相に変わった。この構造はチタン酸化物としては珍しい TiO₄ 孤立四面体を有する^{3,4)}。

* 昭和52年5月本協会春季大会にて発表、昭和52年10月4日受理

** 名古屋大学工学部 〒464 名古屋市千種区不老町

Table 1 Identified phases in the BaO-TiO₂.

Composition Ba/Ti	Heat treatment temperature(°C)	Time (hr)	Products
2/1	As-prepared		c-BT+Ba(OH)·H ₂ O
	800	2	β -BaT
	1200	2	β -BaT
	1310	48 16	β -BaT β -BaT
1/1	As-prepared		c-BT
	800	2	t-BT
	1200	2	t-BT
	1310	48 16	t-BT t-BT
1/2	As-prepared		Amorphous
	800	2	BT ₂
	1000	24	BT ₂
	1200	2	BT ₂ >B ₆ T ₁₇ +tr BT
	1310	48 16	B ₆ T ₁₇ >BT ₂ +BT melted, BT+B ₆ T ₁₇
1/3	As-prepared		Amorphous
	800	2	BT ₂ +BT ₄ +U
	1200	2	B ₆ T ₁₇
	1310	48 16	B ₆ T ₁₇ melted, B ₄ T ₁₃ +B ₆ T ₁₇
1/4	As-prepared		Amorphous
	800	2	BT ₂ +B ₄ T ₁₃
	1200	2	BT ₄ +B ₄ T ₁₃ +tr U
	1310	48 16	BT ₄ +tr B ₄ T ₁₃ +tr U BT ₄ +tr B ₄ T ₁₃ +tr U
2/9	As-prepared		Amorphous
	800	2	BT ₄ +BT ₅ +tr U
	1200	2	BT ₄ +B ₂ T ₉ +tr U
	1310	48 16	BT ₄ >B ₂ T ₉ +tr U BT ₄ >B ₂ T ₉ +tr U
1/5	As-prepared		Amorphous
	800	2	BT ₅
	1000	24	BT ₅
	1200	2	BT ₅ >B ₂ T ₉ +tr R
	1310	48 16	B ₂ T ₉ >R+tr U B ₂ T ₉ +tr R
1/9	As-prepared		Amorphous
	800	2	BT ₅ +An+tr BT ₄
	1200	2	R+BT ₅ +BT ₄
	1310	48 16	R+BT ₄ +B ₂ T ₉ R+BT ₄

Abbreviations: B=BaO, T=TiO₂, c-BT=cubic BaTiO₃, t-BT=tetragonal BaTiO₃, β -BaT= β -Ba₂TiO₄, BT₂=BaTi₂O₅, B₆T₁₇=Ba₆Ti₁₇O₄₀, B₄T₁₃=Ba₄Ti₁₃O₃₀, B₂T₉=Ba₂Ti₉O₂₀, BT₄=BaTi₄O₉, BT₅=BaTi₅O₁₁, An=Anatase, R=Rutile, U=Unidentified phase, tr=trace amount.

β -Ba₂TiO₄ は β -K₂SO₄ 類似の構造でいくつかの相転移を示すことが期待できる。 β 相とは異なる相の粉末X線回折結果が報告されているが³⁾, 結晶構造や β 相との関係は明らかにされていない*。

2) Ba/Ti=1/1 調製試料

沈殿物は 100 Å 程度の微粒の立方晶 BaTiO₃ であった。格子定数は $a_0=4.05$ Å である。500°C 5時間の処理でも立方晶であり粒径は 200~400 Å であるが, 800°C の処理では常温安定相の正方晶に移行し, 数ミクロンに粒成長する。格子定数は $a_0=3.993(3)$ Å, $c_0=4.030(3)$ Å であり, これは常法で得られた BaTiO₃ の値に等しい。沈殿物の赤外線吸収スペクトルの測定から, 粒表面には

イソプロポキシ基, カルボキシ基, または, 一座配位した炭酸基が吸着していると考えられる。500°C の加熱で, アルコキシ基やカルボキシ基が減少し, 相対的に炭酸基の吸着量が増加する。これは, カルボキシ基から誘導されたことを示すものであろう。この炭酸基は 800°C の加熱によって脱着する。吸着種が粒成長を妨げると同時に立方晶を安定化させていると考えることにより説明できる²⁾。

3) Ba/Ti=1/2 調製試料

沈殿物は非晶質であった。800°C 加熱では BaTiO₅ 単一相となる。この BaTi₂O₅ は 1000°C 24時間の加熱で安定であるが 1200°C では処理時間とともに BaTiO₃ と Ba₆Ti₁₇O₄₀⁶⁾ に分解する傾向を示した。1310°C では溶

* この両者の関係については別報で報告する。

融し, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ と BaTiO_3 に完全に分解した。 BaTiO_3 と $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ の共晶点は Negas らの値, $\sim 1320^\circ\text{C}$ とほぼ一致する。

4) $\text{Ba}/\text{Ti}=1/3$ 調製試料

沈殿物は非晶質であった。800°C では BaTi_2O_5 の他, BaTi_4O_9 と思われる回折線を認めた。1200°C では $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 単一相が得られた。1310°C の加熱で溶融し, $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ の他に多量の $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ が晶出していた。 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ が 1330°C 付近で $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ と溶液に分解溶融するという Negas らの結果⁶⁾ とほぼ一致する。

5) $\text{Ba}/\text{Ti}=1/4$ 調製試料

沈殿物は非晶質であった。800°C では, $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ ⁷⁾ と $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ が生成した。1200°C では処理時間とともに, $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ が減少し, BaTi_4O_9 が増加するが, 若干の $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ と痕跡程度の未知相が共存し 1310°C 処理でも BaTi_4O_9 単一相とならなかった。

6) $\text{Ba}/\text{Ti}=2/9$ 調製試料

沈殿物は非晶質であった。800°C では BaTi_4O_9 と $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ が共存した。1200°C 以上の加熱で $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ が消失し, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ が出現するが処理時間とともに減少し, BaTi_4O_9 が増加する傾向を示した。1/4 試料と同じ未知相が共存した。この未知相の X 線回折図形は報告されている $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ ⁷⁾ とは異なる。

7) $\text{Ba}/\text{Ti}=1/5$ 調製試料

沈殿物は非晶質であった。800°C では, $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ 単一相が得られた。この $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ は 1000°C 24 時間の加熱で安定であった。1200°C 以上の加熱で $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ は消失し, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ が主相となり, 若干のルチルを共存した。

8) $\text{Ba}/\text{Ti}=1/9$ 調製試料

沈殿物は非晶質であった。800°C では, アナターゼと $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ が共存するが, 1200°C では, ルチルの他 BaTi_4O_9 と $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ が共存し, 1310°C では BaTi_4O_9 とルチルとなり $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ は消失した。

Ⅲ-2 生成相の安定性

$\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系の生成相については, 研究者によって

Fig. 1 Trimeric titanium alkoxide after Bradley¹¹⁾.

Fig. 2 Proposed model for barium titanium isopropoxide.

若干の相違があるが, 現在では, Ba_2TiO_4 , BaTiO_3 , BaTi_2O_5 , $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, BaTi_4O_9 , $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ の存在が確立されている。本実験では, $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ 以外はすべて同定された。 TiO_2 過剰側で, 微量の未知相が共存したが, これは, 報告されている $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ の回折線図形と一致しない。

BaTiO_3 を常法により BaCO_3 と TiO_2 から合成する場合, 1200°C 以上の高温を必要とし, 反応初期に Ba_2TiO_4 を生成しやすい。これは焼結体劣化の一つの原因と考えられている。この Ba_2TiO_4 の生成量は TiO_2 の粒度の大きいほど多いことが報告されている⁸⁾。一方共沈反応で合成した場合には常温付近で BaTiO_3 の結晶性沈殿物が得られること, 加熱処理過程で他の固相を生成しないことが特徴的である。

BaTi_2O_5 は 800°C 処理で単一相として得られた。この化合物は 1210°C 以上, 溶融点 (1312~1322°C) 間の温度でのみ存在し得ると報告^{5,6,9)} されこれまで単一相は得られていない。本実験では, 1200°C の加熱で, 時間とともに, BaTiO_3 と $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ に分解する傾向を示した。従って BaTi_2O_5 は低温相もしくは準安定相と考えられる。

$\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ は, 800°C で単一相として得られた。 $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ は $\text{Ba}/\text{Ti}=1:4$ 組成の溶融物の急冷試料中に BaTi_4O_9 と共存して得られており⁹⁾, また硝酸バリウムとチタンイソプロポキシドの $\text{Ba}/\text{Ti}=1:5$ の共沈試料の 1000~1100°C 処理試験中に $\text{BaTi}_6\text{O}_{11}$ と共存して得られている⁷⁾ のみで単一相としては得られていない。Negas らは固相反応では生成し得ないことから $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ を準安定相と考えた⁶⁾。本実験では $\text{Ba}/\text{Ti}=1/4\sim 1/9$ 比の 800°C 処理試験中に常に存在し, 1200°C の加熱で分解

することから低温相もしくは準安定相と考える。

Ba₂Ti₅O₂₀ は, O'Bryan らによれば 1420°C で BaTi₄O₉ と TiO₂ に分解するという¹⁰⁾。一方 Negas らは約 1300°C で分解しはじめると報告している⁹⁾。本実験では Ba/Ti = 1/4, 1/9 試料では 1310°C で消失しているが, 2/9 と 1/5 試料中では, かなり安定に存在しており一定の傾向を見出せなかった。さらに長時間の加熱実験が心要であろう。

イソプロポキシド溶液中でバリウムイソプロポキシドは単量体として, チタンイソプロポキシドは重合体として存在していると考えられる¹¹⁾ (Fig. 1)。両者を混合した場合, バリウムは強いルイス酸として, そのまわりにチタンイソプロポキシド, Ti(OiPr)₂²⁻ の酸素イオンを配位させることが考えられる^{12,13)} (Fig. 2)。Ba/Ti=1/1 組成比の場合, 溶液中におけるバリウムチタニウムイソプロポキシドの構造は BaTiO₃ と基本的に似ており結晶性沈殿物として沈殿し, 2/1 比の場合は, バリウムの 1 モルは BaTiO₃ として, 過剰のバリウムは水和水酸化バリウムとして沈殿すると考えられる。TiO₂ 過剰側では, 溶液中に存在する TiO₂ の重合体がバリウムイオンにミセル状に配位し, 加水分解によって非晶質沈殿物を作るであろう。

IV 総 括

バリウムイソプロポキシドとチタンイソプロポキシドの混合溶液の加水分解によって得られる調製試料においては, Ba/Ti=1/1 比の試料のみが結晶性沈殿物, 立方晶 BaTiO₃ であり, BaO 過剰側の Ba/Ti=2/1 比では BaTiO₃ と Ba(OH)₂・H₂O が沈殿し, TiO₂ 過剰側の Ba/Ti=1/2, 1/3, 1/4, 2/9, 1/5, 1/9 の沈殿物はすべて非晶質であった。これは 1/1 配合試料では, アルコキシド溶液中で Ba²⁺ が強いルイス酸として働き, 強いルイス塩基 Ti(OiPr)₂²⁻ が直接 Ba²⁺ に結合して Ba[Ti(OiPr)₆] を生成するためと考える。TiO₂ 過剰側では, Ti(OiPr)₄ 重合体が存在し加水分解に際し, さらに縮合して非晶質沈殿物となるのであろう。

800°~1310°C で加熱処理した調製試料においては, 1200°C 以上の高温処理では, ほぼ文献値と一致する生成相を得た。しかし 800°C の低温処理では Ba/Ti=1/2, 1/5 の非晶質調製試料はそれぞれ BaTi₂O₅, BaTi₅O₁₁ 単一相に結晶化した。これらの相は従来単一相として得られていない。BaTi₂O₅, BaTi₅O₁₁ ともに低温安定相もしくは準安定相と考えられる。

1/1 組成沈殿物は, 100 Å 程度の微粒の立方晶 BaTiO₃ である。格子定数 $a_0=4.05$ Å であるが加熱とともに徐々に減少し, 粒径は増大する。800°C 加熱後, 急激に粒成長し, 正方晶となり格子定数は焼結過程で得られた値 $a_0=3.993(3)$ Å, $c_0=4.030(3)$ Å に等しくなる。主としてバリウム表面に吸着する化学種が微粒の立方晶を安定化し, 800°C 付近での脱着によって急激に安定相である正方晶に移行したものと考えられる。

文 献

- 1) K. S. Mazdiyasi, R. T. Dolloff and J. S. Smith II: J. Amer. Ceram. Soc., **52** (1969), 523.
- 2) 諏訪, 杉本, 中: 材料, **24** (1975), 627.
- 3) J. A. Bland: Acta Cryst., **14** (1961), 875.
- 4) Kang Kun Wu and I. D. Brown: Acta Cryst., **B29** (1973), 2009.
- 5) D. E. Rase and R. Roy: J. Amer. Ceram. Soc., **38** (1955), 102.
- 6) T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker and D. Minor: J. Solid State Chem., **9** (1974), 297.
- 7) H. M. O'Bryan, Jr. and J. Thomson, Jr.: J. Amer. Ceram. Soc., **58** (1975), 454.
- 8) 久保, 加藤, 藤田: 工化, **70** (1967) 847.
- 9) E. Tillmanns: Acta Cryst., **B25** (1969), 1444.
- 10) H. M. O'Bryan, Jr. and J. Thomson, Jr.: J. Amer. Ceram. Soc., **57** (1974), 522.
- 11) D. C. Bradley: *Polymeric Metal Alkoxides, Organometalloxanes and Organometalloxanosiloxanes*, in *Inorganic Polymers*, F. G. A. Stone and W. A. G. Graham, Ed. Academic Press, N. Y. London (1962), 410.
- 12) J. T. Fenwick and J. W. Wilson: Inorg. Nucl. Chem. Letters, **7** (1971), 341.
- 13) F. G. R. Gimblett: *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworths, London (1963), 125.