

シュウ酸バリウムチタニルの反応速度解析

西野智路・長岡諒児*

A Kinetic Analysis of Barium Titanyl Oxalate

Tomomichi NISHINO and Ryoji NAGAOKA*

(2005年11月30日受理)

As a part of fundamental study on the kinetics of electroceramics processing by wet chemical methods, barium titanyl oxalate precursor was prepared using butyl titanate monomer and barium acetate as starting materials. Changes in composition with temperature and reaction time for the precursor in the calcinations were characterized by thermogravimetry with differential thermal analysis, X-ray diffraction analysis, and an acid extraction. Thermogravimetric change and formation behavior of barium titanate in the calcinations process were successfully simulated based on a proposed reaction model. The simulation results suggest that 40% of barium titanate is formed by the reaction of intermediate, and the remainder is produced from the reaction of barium oxide and titanium oxide.

1. 緒言

セラミックコンデンサの誘電体材料の主原料であるチタン酸バリウムは、これまで炭酸バリウムと二酸化チタンをボールミルなどにより物理的に混合し、1200°C以上の高温で焼成して調製する固相法が用いられてきた。しかし、電子機器等の小型・軽量化に対応するために開発された積層セラミックコンデンサでは、誘電体材料を薄いシート状にして電極で挟み多層化することにより小型大容量化を実現しており、積層するセラミックシートの厚みは数マイクロメートルのレベルとなっている。そのため、高純度で厳密にコントロールされた均一な組成を有する出発原料が必須となっている。さらにセラミックシートと内部電極を同時に焼成して製造することから、焼成時に内部電極と反応しない低温で焼成できる出発原料が求められている。これらの条件を満たす積層セラミックコンデンサ用の原料調製法として、固相法に代わりアルコキシド加水分解法¹⁾、ゾルゲル法²⁾、共沈法、シュウ酸沈殿法^{3,4)}など種々の液相法が用いられている。しかし、液相合成した試料は、焼成過程において出発原料由来の有機物の分解や燃焼がおこるなど、その焼成プロセスは化学的にも物

理的にも複雑であり、ひいては最終生成物の誘電特性にも大きな影響をおよぼすなどの問題点が指摘されている。また、固相合成試料と比較して液相合成試料の反応機構、反応速度に関する報告は少ないのが現状である。一方、セラミックス調製における反応機構の解析法として反応速度解析が非常に有効であり、種々の解析法が報告されている。反応速度解析法は、等温法と非等温法に大きく分けられる。等温法は、所定温度における等温過程での熱重量測定を用いて反応量の時間的変化を測定して反応速度曲線を描き、アレニウスプロットを行なう方法である。しかし、等温法では所定温度に到達するまでに時間がかかり、その間に反応がかなり進行するなど測定が難しい。

本研究では、液相法によりチタン酸バリウム前駆体を調製するとともに、合理的な調製プロセス設計について検討することを目的として焼成過程における反応機構の解明と非等温法を用いた反応速度解析を行なった。液相合成法としてシュウ酸塩法を用いて、チタン酸テトラ-*n*-ブチル(モノマー)と酢酸バリウムを出発原料としてシュウ酸バリウムチタニル前駆体を調製した。得られたシュウ酸バリウムチタニル前駆体の熱分解挙動と組成変化について、X線回折法、熱重量・示差熱分析、そして酸抽出法などの分析方法を用いて詳細に追跡した。各種分析結

* 秋田高専専攻科学生(現;秋田県分析化学センター)

果をもとにシュウ酸バリウムチタニル前駆体の反応モデルを仮定した。そして、前駆体が最終生成物であるチタン酸バリウムに至るまでの反応速度解析を *K. Sugawara* ら¹⁾ が報告している各反応機構の素反応をもとにした非等温法により解析し、反応速度パラメータである頻度因子と活性化エネルギーを求めた。また、市販のシュウ酸バリウムチタニルについても同様に反応速度解析を行ない比較、検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 シュウ酸バリウムチタニル前駆体の調製方法²⁾

本研究では、シュウ酸塩法を用いてシュウ酸バリウムチタニル前駆体を調製した。シュウ酸塩法による調製フローシートを図1に示す。出発物質としては、チタン酸テトラ-*n*-ブチル (モノマー) (以後、BTM と略記)、シュウ酸二水和物、シュウ酸ナトリウム、酢酸バリウム、イソプロパノール (IPA) を用いた。試薬は全てナカライテスク株式会社製の特級試薬を用いた。はじめに、チタン源であるBTMをイソプロパノールに溶解して0.1M - BTM溶液を調製した。沈殿剤として0.1M - シュウ酸溶液を調製してBTM溶液に加え、沈殿物を得た。さらに、0.25M - シュウ酸ナトリウム水溶液を加えて攪拌、混合した。その後、あらかじめ加熱しておいた過剰の水を加えて希釈することにより沈殿物を完全に溶解させた。バリウム源として、BTMと等モ

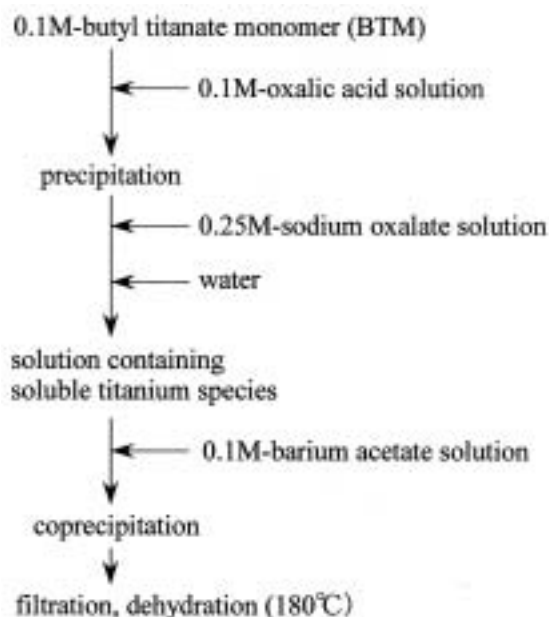


図1 Preparation procedure of barium titanate precursor by oxalate precipitation

ル量の酢酸バリウムを水に溶解して0.1M - 酢酸バリウム水溶液を調製した。得られた0.1M - 酢酸バリウム水溶液とチタン源溶液を速やかに混合して沈殿させた。得られた沈殿物は減圧濾過した後、180°Cで乾燥してシュウ酸バリウムチタニル前駆体を得た。

2.2 試料の分析方法

シュウ酸バリウムチタニル前駆体の熱処理過程における結晶化挙動は、粉末 X 線回折 ((株) マックサイエンス社製 MXP 3) により測定した。測定は、所定温度で1時間焼成した試料について CuK α 線を用い走査速度 1deg/min, $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ の範囲で行った。熱処理過程における化学的挙動について、熱重量・示差熱分析 (理学電気 (株) 製 TG-DTA TAS200 TG8101D) により測定した。測定は、基準物質としてアルミナを用い、空気中において室温から1200°Cまで昇温速度 5, 10, 20°C/minで行った。また、チタン酸バリウムの定量分析は、酸抽出法により測定した。酸抽出法は、前駆体とその焼成体が炭酸バリウム、酸化バリウム、二酸化チタン、チタン酸バリウムの4種類からなると仮定し、炭酸バリウムと酸化バリウムは酢酸に溶解するが、二酸化チタンとチタン酸バリウムは酢酸に溶解しない、また、チタン酸バリウムは塩酸に溶解するが、二酸化チタンは塩酸に溶解しないことを用いて次の方法でおこなった。酸抽出法によるチタン酸バリウム定量分析法を図2に示す。はじめに、各温度で焼成した試料を10vol%-酢酸溶液に加えて60°Cで2時間、恒温振とうした後、減圧濾過により濾液中の炭酸バリウムと酸化バリウム、そして残留物のチタン酸バリウムと二酸化チタンに分離 (酢酸抽出) した。濾液中の酸化バリウムと炭酸バリウムは、3N - 硫酸アンモニウムにより沈殿させて減圧濾過ならびに乾

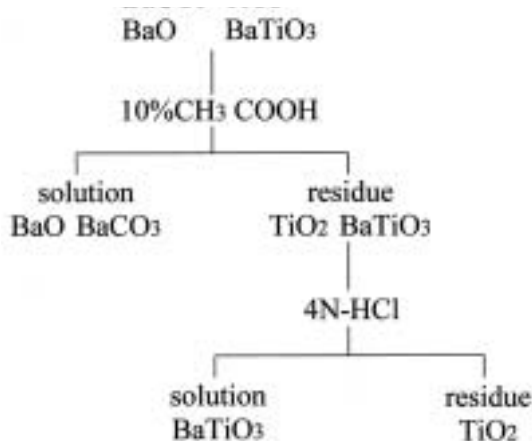


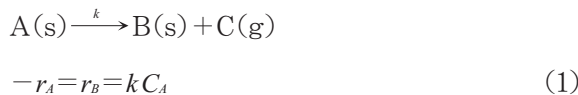
図2 Analysis diagram for barium titanate.

燥した後、重量法により未反応のバリウム源の割合を求めた。次に酢酸抽出における残留物は、4N - 塩酸に加えて60℃で2時間、恒温振とうし、減圧濾過により濾液中のチタン酸バリウム、そして残留物の二酸化チタンに分離（塩酸抽出）した。濾液中のチタン酸バリウムは、3N - 硫酸アンモニウムを加えて沈殿させて減圧濾過ならびに乾燥した後、重量法によりチタン酸バリウムの割合を求めた。

2.3 反応速度解析方法

本研究では、シュウ酸バリウムチタニルの熱分解反応ならびにチタン酸バリウムの生成反応について、熱分析結果を用いて非等温法による反応速度解析をおこなった。反応速度解析の流れを図3に示す。

はじめに原料成分 A（分子量 M_A ）が熱分解して生成物成分 B（分子量 M_B ）とガス成分 C（分子量 M_C ）になる 1 次の熱分解反応を例にして示す。



この分解反応速度 $-dC_A/dt$ ならびに生成反応速度 dC_B/dt は次式のように記述できる。

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = kC_A \quad (2)$$

反応速度定数 k の温度依存性は Arrhenius の式に従うものとした。

$$k = k_0 \exp(-E_i/RT) \quad (3)$$

ここで k_0 は頻度因子 [min^{-1}]、 E_i は活性化エネルギー [J/mol]、 R は気体定数 [$8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$]、 T は絶対温度 [K] である。また、初期条件は次に示す通りである。

$$C_A = 1, C_B = 0, C_C = 0, \\ T = T_0 \text{ at } t = 0 \quad (4)$$

等温解析法（温度 T_0 ：一定）の場合、頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E_i を変数として与えると、反応速度定数 k は一定の値を示し、分解反応速度は次式のように表わされる。

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT_0}\right) C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT_0}\right) C_A \quad (5)$$

この連立微分方程式について、数値計算 (Runge-Kutta-Gill 法) を用いて解くことにより、

成分 A と B の濃度の時間変化が求められる。さらに濃度の時間変化と各成分の分子量を用いて原料成分 A が熱分解してガス成分 C がなくなり、生成物成分 B だけになる熱重量減少（計算値）を求めることができる。

$$TG(\text{obsd.}) = \frac{C_A M_A + C_B M_B}{C_A M_A + C_B M_B + C_C M_C} \quad (6)$$

一方、原料成分 A について温度 T_0 で等温熱重量測定を行ない、測定結果から重量減少曲線（重量減少曲線を初期重量で割った曲線、実測値）を求める。これを数値計算により求めた等温熱重量減少曲線（計算値）と比較し、両者の曲線が一致するまで変数である頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E_i をトライアンドエラーにより最適化した。

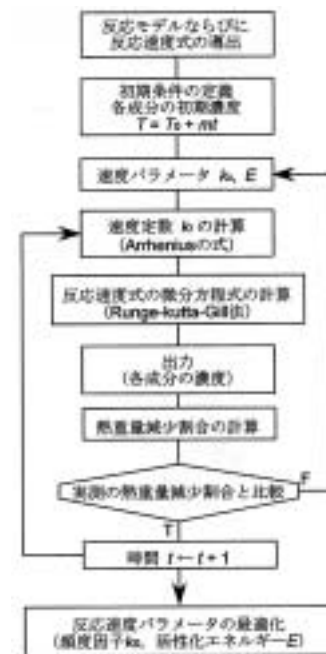


図3 Analysis diagram for reaction kinetics.

しかし、実際の熱分析は非等温測定により行なっていることから、昇温速度 m [K/s] を導入した。昇温速度 m を用いると反応速度式は次式のように表わされる。

$$\frac{dT}{dt} = m \quad (7)$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_0}{m} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_0}\right) C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{k_0}{m} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_0}\right) C_A \quad (8)$$

初期条件は次式に示す通りである。

$$C_A = 1, C_B = 0, C_C = 0$$

$$T = T_0 + mt \quad \text{at } t = 0 \quad (9)$$

初期条件を用いて反応速度式 (8) の連立微分方程式について数値計算 (Runge-Kutta-Gill 法) を用いて解くことにより, 成分 A と B の濃度の温度変化が求められる。濃度の温度変化が分かれば, 等温解析の場合と同様に式 (6) により熱重量減少 (計算値) を求めることができる。

これを昇温速度 m の定速加熱で測定した重量減少曲線 (実測値) と比較し, 両者の曲線が一致するまで変数である頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E_a をトライアンドエラーにより最適化した。

本研究では, 各種の分析結果をもとに反応モデルを仮定して反応速度式を導出した。そして反応速度式を数値計算を用いて解き, 反応速度解析を行った。反応速度解析における数値計算は, 富士通ミドルウェア (株) 製 F-BASIC Ver. 6.3 を使用した。また, 本解析法では, 反応速度解析により求める反応速度パラメータ数が多いが, それぞれの素反応が関与している温度域が異なっているため, 低温側から順番に反応速度パラメータを最適化するアルゴリズムを用いて反応速度解析を行なった。

3. 結果と考察

3.1 液相合成したシュウ酸バリウムチタニル前駆体の結晶化挙動と熱分析結果

はじめに, 焼成過程における結晶化挙動を追跡するため, シュウ酸バリウムチタニル前駆体を焼成温度 500°C から 1000°C で焼成 (保持時間 1 時間) し, X 線回折測定を行なった。得られた X 線回折図を 図 4 に示す。焼成温度 500°C では, 出発原料のひとつである炭酸バリウムの回折ピークのみが見られた。焼成温度 550°C では, チタン酸バリウムの回折ピークが見られ, チタン酸バリウムの結晶化が 550°C から始まることが確認された。焼成温度の上昇とともに炭酸バリウムの回折強度が弱くなり, チタン酸バリウムの回折強度は強くなるが見られた。そして, 焼成温度 1000°C では, すべてチタン酸バリウムに対応する回折ピークとなり, 完全に結晶化していることが確認された。

シュウ酸バリウムチタニル前駆体の熱分析結果を 図 5 に示す。熱重量曲線をみると大きく 3 段階からなる反応が見られた。室温から 300°C までの重量減少 (1 段階) はシュウ酸バリウムチタニルの結晶水が

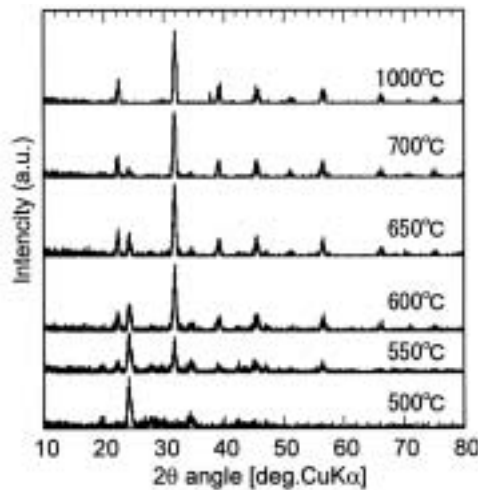


図 4 Change in XRD pattern of oxalate precursor.

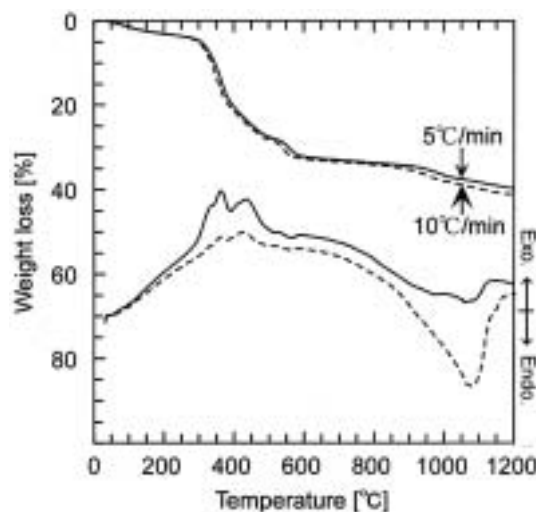


図 5 TG-DTA curves of oxalate precursor.

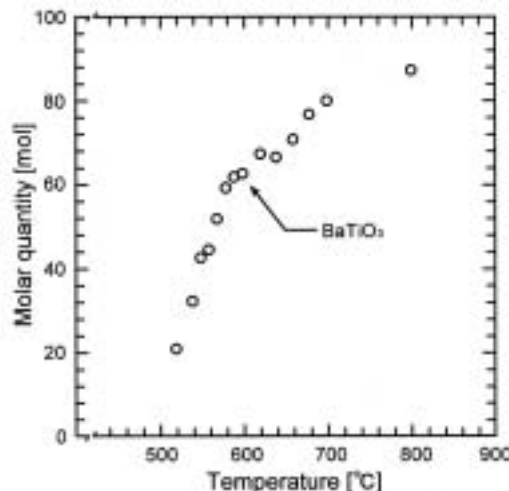


図 6 Composition change of oxalate precursor during heat treatment.

蒸発・飛散する脱水反応によるものであり、300℃から600℃までの発熱反応を伴う重量減少（2 段階目）は無水シュウ酸バリウムチタニルの脱炭酸反応によるものと考えられる。また、800℃付近から続く吸熱反応を伴うなだらかな重量減少（3 段階目）は、チタン酸バリウム生成に伴うものであると考えられる。

酸抽出法を用いたチタン酸バリウムの定量分析結果を図6に示す。定量分析の結果、温度上昇に伴いチタン酸バリウムの生成率は増加することが分かる。とくに520℃から600℃において生成率は20%から60%に急激に上昇し、800℃では約90%であった。

3.2 反応速度式の導出と反応速度解析 (1)

熱分析の結果において重量減少が3段階からなっていることから、シュウ酸バリウムチタニル前駆体の脱水反応、脱炭酸反応ならびにチタン酸バリウムの生成反応について次のように考えて反応モデルを仮定した。はじめにシュウ酸バリウム前駆体はシュウ酸バリウム四水和物として存在し、脱水反応により無水シュウ酸バリウムチタニルとなる。さらに脱炭酸反応により中間体 $Ba_2Ti_2O_5CO_3$ が生成し、中間体が熱分解してチタン酸バリウムが生成する。仮定した反応モデル (1) を表1に示す。

反応モデル (1) に基づいて反応速度式を導出し、反応速度解析を行なった。得られた反応速度解析結果を図7に示す。ここで、熱重量曲線の実測値を太線、計算値を細線、そして数値計算により求めたチタン酸バリウムの生成率を点線で表わした。はじめに、重量減少率からシュウ酸バリウムチタニル前駆体における水和物の割合（水含有量）は、 $4H_2O$ より少ない $2/3H_2O$ であった。これは前駆体の乾燥温度が180℃と高かったためと考えられる。反応速度

解析の結果、室温から焼成温度400℃までの重量減少挙動は、実測値と計算値がよく一致していることから反応過程をよく表現できたものと考えられる。しかし、その後の400℃から700℃まで続くなだらかな重量減少挙動は、実測値と計算値とに大きな差がみられ、反応速度解析により反応機構を表現できていないことが分かった。一般に数値計算により得られる重量減少曲線は、活性化エネルギー E_i の値が大きくなると反応開始温度が高くなり、頻度因子 k_{0i} の値が大きくなると反応進行度がはやくなることから、とくに頻度因子 k_{0i} について再計算を行なったが、実測値と計算値を一致させることができなかった。反応モデル (1) だけでは400~700℃付近における脱炭酸反応の反応機構を十分に表現できないことから、反応モデルについてさらに検討することにした。

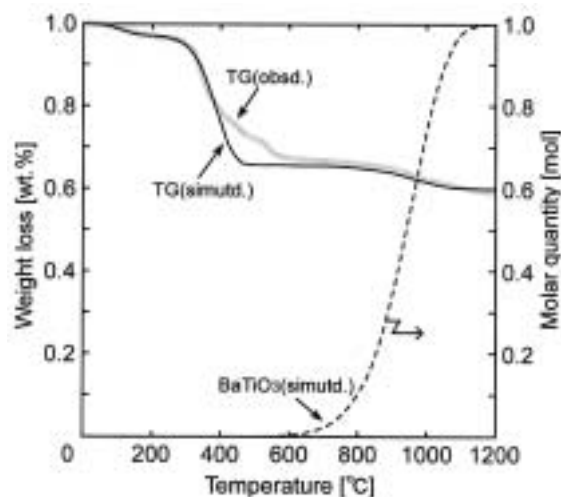


図7 Observed and simulated TG curves of oxalate precursor.

表1 Reaction mechanism (1)

Reaction step <i>i</i>	
1. $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$\rightarrow BaTiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O(g)$
2. $2BaTiO(C_2O_4)_2$	$\rightarrow Ba_2Ti_2O_5CO_3 + 3CO_2(g) + 4CO(g)$
3. $Ba_2Ti_2O_5CO_3$	$\rightarrow 2BaTiO_3 + CO_2(g)$

表2 Reaction mechanism (2)

Reaction step <i>i</i>	
1. $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$	$\rightarrow BaTiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O(g)$
2. $BaTiO(C_2O_4)_2$	$\rightarrow BaC_2O_4 + TiO_2 + CO(g) + CO_2(g)$
3. BaC_2O_4	$\rightarrow BaCO_3 + CO(g)$
4. $BaC_2O_4 + TiO_2$	$\rightarrow BaCO_3 \cdot TiO_2 + CO(g)$
5. $BaCO_3$	$\rightarrow BaO + CO_2(g)$
6. $BaCO_3 \cdot TiO_2$	$\rightarrow BaTiO_3 + CO_2(g)$
7. $BaO + TiO_2$	$\rightarrow BaTiO_3$

3.3 反応速度式の導出と反応速度解析 (2)

シュウ酸バリウムチタニル生成後の反応モデルについて検討^{5,6)}したところ、シュウ酸バリウムと二酸化チタンの反応により中間体 $BaCO_3 \cdot TiO_2$ が生成し、またチタン酸バリウムは中間体の熱分解反応ならびに酸化バリウムと二酸化チタンの反応により生成する7段階からなる反応モデルを新たに仮定した。そして、あらためて反応速度式を導出して反応速度解析を行なった。

新しく仮定した反応モデル (2) を表 2 に示す。そして、反応速度解析結果を図 8 に示す。反応速度解析の結果、新しく反応モデルを仮定することにより室温から1200℃までの温度域において熱重量曲線の実測値と計算値が一致し、反応機構をよく表現することができた。さらに得られたチタン酸バリウムの生成率変化をみると、生成量の約4割が400℃付近から生成し、残り約6割が800℃付近から生成することが分かった。また、昇温速度5℃/minで測定した熱重量曲線より求めた反応速度パラメータ(頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E_i) を用いて、昇温速度20℃/minにおける熱重量曲線を数値計算により求め、実測値と比較したところ、実測値と計算値がほぼ一致した。このことから、本研究で求めた反応速度パラメータは、昇温速度5~20℃/minの範囲内における反応機構を表現できることが分かった。

次に、数値計算により求めたチタン酸バリウムの生成率と定量分析結果を比較した。各焼成温度におけるチタン酸バリウムの生成率を図9に示す。ここで、定量分析結果を白丸、計算値を実線で表わした。また、定量分析は各焼成温度にて1時間保持した試料を用いて測定していることから、反応速度解析においても各温度で1時間保持したチタン酸バリウムの生成率を数値計算により求めた。その結果、生成率は焼成温度550℃まで同様の傾向を示したが、それ以上の焼成温度では大きな差が見られた。チタン酸バリウムの生成率の比較については、定量分析方法ならびに反応モデル、反応速度パラメータについて、さらに検討する必要があると考えられる。

3.4 シュウ酸バリウムチタニル (市販) の結晶化挙動と熱分析結果

本研究で合成したシュウ酸バリウムチタニル (以後、合成試料と略記) と市販のシュウ酸バリウムチタニル試料の反応機構ならびに反応速度パラメータについて比較、検討した。はじめに、シュウ酸バリウムチタニル (市販) の X 線回折測定と熱分析を行なった。X 線回折図を図10に示す。焼成温度600℃

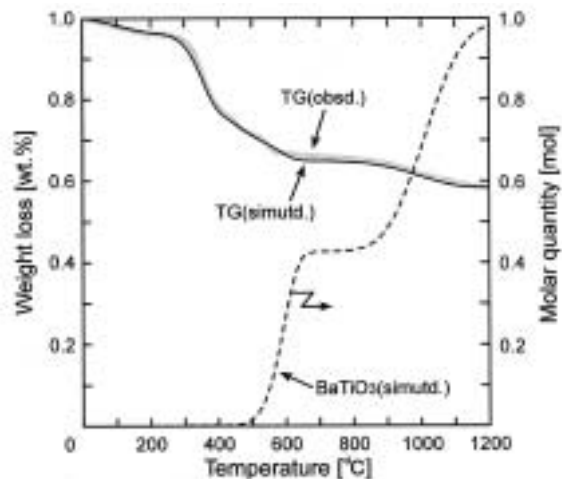


図 8 Observed and simulated TG curves of oxalate precursor (2).

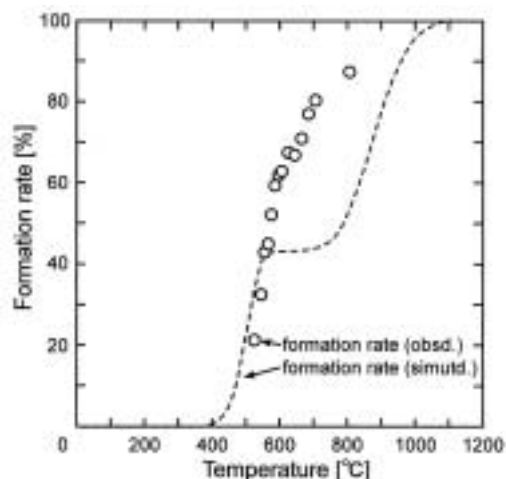


図 9 Observed and simulated values of barium titanate formation. (holding time at a specified terminal temperature, 1h.)

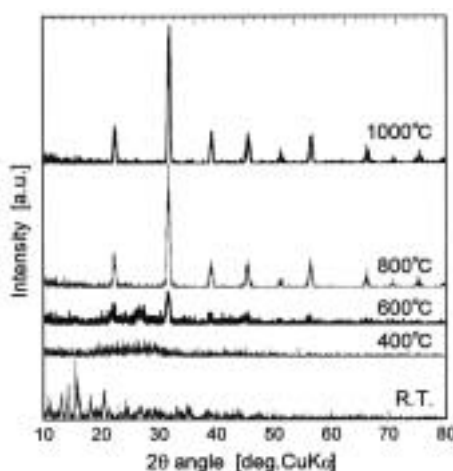


図10 Change in XRD pattern of commercial oxalate precursor.

ではチタン酸バリウムの回折ピークのみが見られ、焼成温度800℃では、チタン酸バリウムの回折ピークのみが見られることが確認された。熱分析により得られた熱重量・示差熱曲線を図11に示す。合成試料と比較すると、熱重量減少は同様に3段階からな

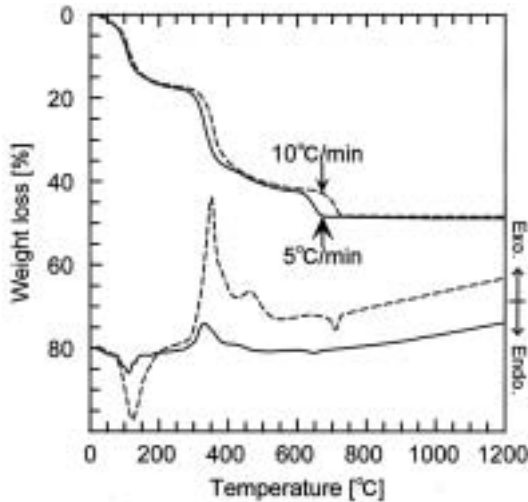


図11 TG-DTA curves of commercial oxalate precursor.

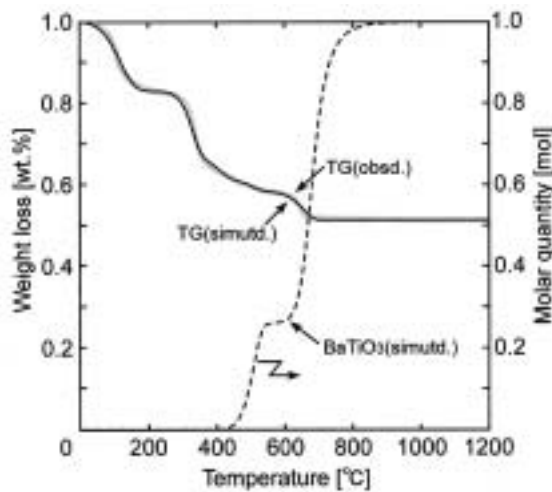


図12 Observed and simulated TG curves of commercial oxalate precursor.

るが、重量減少が見られなくなる温度が750℃と低く、低温で終了していることが分かる。

3.5 シュウ酸バリウムチタニル（市販）の反応速度解析

はじめに、反応モデル（1）を用いて反応速度解析を行なったが、300～500℃におけるなだらかな熱重量曲線を一致させることができなかった。そのため反応モデル（2）を用いて反応速度解析を行なった。シュウ酸バリウムチタニル（市販）の反応速度解析結果を図12に示す。

その結果、室温から1200℃までの温度域において熱重量曲線の実測値と計算値がよく一致し、反応機構をうまく表現することができた。さらに得られたチタン酸バリウムの生成率変化では、生成量の3割ほどが400℃付近から生成し、残り7割ほどが600～900℃付近で生成することが分かった。

3.6 反応速度パラメータと組成変化

合成試料と市販試料について反応速度解析により得られた反応速度パラメータ（頻度因子 k_0 と活性化エネルギー E_i ）を表3に示す。市販試料の方が熱重量減少の反応終了温度が低いなど、低温焼成できる試料であるが、活性化エネルギーを比較すると合成試料の方が全体的に小さい値を示した。しかし、頻度因子を比較すると市販試料の方が非常に大きい値を示しており、市販試料の方が高活性な試料であると考えられる。

次に、得られた反応速度パラメータを用いて数値計算により得られたシュウ酸バリウムチタニルのバリウム源ならびにチタン源の組成変化を図13（合成試料）と図14（市販試料）に示す。

バリウム源であるシュウ酸バリウムは脱炭酸反応により炭酸バリウムとなり、その後、合成試料では炭酸バリウムの約4割が、市販試料では炭酸バリウム約3割が焼成温度300～500℃において $BaCO_3 \cdot$

表3 Kinetic parameters determined for decomposition of oxalate precursor

Reaction step <i>i</i>	prepared sample		commercial sample	
	k_0 [min ⁻¹]	E_i [kJ/mol]	k_0 [min ⁻¹]	E_i [kJ/mol]
1. $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O \rightarrow BaTiO(C_2O_4)_2 + 4H_2O(g)$	1.0×10^3	29	1.0×10^3	29
2. $BaTiO(C_2O_4)_2 \rightarrow BaC_2O_4 + TiO_2 + CO(g) + CO_2(g)$	5.0×10^5	80	1.6×10^{10}	125
3. $BaC_2O_4 \rightarrow BaCO_3 + CO(g)$	2.0×10^4	80	5.0×10^6	100
4. $BaC_2O_4 + TiO_2 \rightarrow BaCO_3 \cdot TiO_2 + CO(g)$	2.0×10^4	80	1.0×10^6	95
5. $BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2(g)$	1.0×10^4	130	9.3×10^{11}	230
6. $BaCO_3 \cdot TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2(g)$	5.0×10^7	140	8.9×10^{12}	200
7. $BaO + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3$	1.0×10^6	150	1.0×10^{11}	210

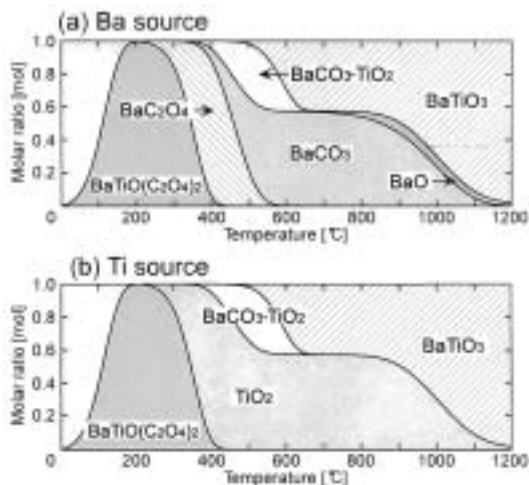


図13 Simulated composition change of prepared sample.

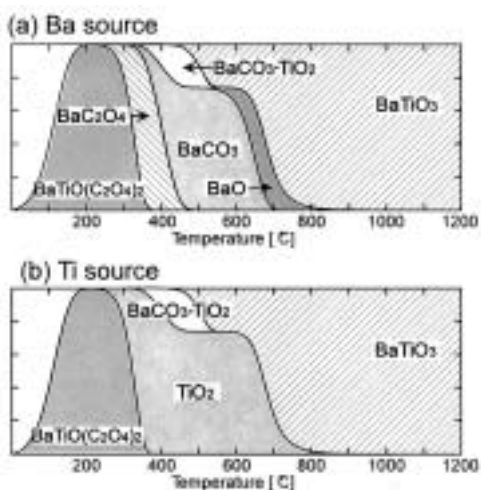


図14 Simulated composition change of commercial sample.

TiO₂となり、残りが酸化バリウムとなることが分かった。その後、中間体 BaCO₃・TiO₂が熱分解してチタン酸バリウムとなり、酸化バリウムは二酸化チタンと反応してチタン酸バリウムになることが分かった。また合成試料では、酸化バリウムと二酸化チタンの反応が遅く、焼成温度が高くなっているものと考えられる。

4. 結言

シュウ酸バリウムチタニル前駆体をシュウ酸塩法により調製し、チタン酸バリウムの焼成プロセスについて詳細に追跡した。得られた分析結果をもとに反応モデルを仮定して、熱重量曲線の実測値と計算値が一致するように反応速度パラメータを最適化し

て反応速度解析を行なった。得られた反応速度パラメータを用いることにより焼成プロセスにおける組成変化ならびに反応機構を明らかにすることができた。得られた結果を以下にまとめる。

1. シュウ酸塩法により液相合成したシュウ酸バリウムチタニル前駆体について、7段階からなる反応モデルを仮定して反応速度解析を行なった。その結果、チタン酸バリウムの生成反応の反応機構をよく表現することができた。
2. シュウ酸塩法により液相合成したシュウ酸バリウムチタニル前駆体の反応機構は、シュウ酸バリウムの脱炭酸反応により炭酸バリウムが生成し、その約4割がBaCO₃・TiO₂となり、残り約6割が酸化バリウムとなることが分かった。そして、BaCO₃・TiO₂の熱分解と酸化バリウムと二酸化チタンの反応によりチタン酸バリウムになることが分かった。
3. 市販のシュウ酸バリウムチタニルとの比較において、活性化エネルギーは合成試料の方が全体的に小さい値を示したが、頻度因子は市販試料の方が非常に大きな値を示した。

参考文献

- 1) K. Sugawara et. al.: “Thermal decomposition of barium titanate precursor by a wet chemical method”, *AIChE Journal*, **43** [11A], (1999), 2837-2843.
- 2) H. Matsuda et. Al.: “Room-temperature synthesis of crystalline barium titanate thin films by high-concentration sol-gel method”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **271**, (2000), 162-166.
- 3) H.S. Potdar, et. al.: “Chemical coprecipitation of mixed (Ba+Ti) oxalates precursor leading to BaTiO₃ powders”, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, (1999), 121-127.
- 4) 堀口睦乃ほか：“シュウ酸バリウムチタニル熱分解過程の検討”，日本化学工業株式会社技術報告書，**3**，(2002)，61-69.
- 5) 長岡諒児，西野智路：“シュウ酸バリウムチタニルの熱分解速度解析”，日本素材物性学会平成15年度年会講演要旨集，(2003)，37-39.
- 6) 長岡諒児，西野智路：“シュウ酸バリウムチタニル前駆体の調製と反応速度解析”，日本素材物性学会平成16年度年会講演要旨集，(2004)，68-69.