

Inorganic and Analytical experiment XRD

Author: No.7 05253011 Fumiya Kashiwai / 柏井史哉

2026年2月5日

1 Purpose

酸化チタン(IV) (TiO_2) の多形であるルチル (Rutile) 相とアナターゼ (Anatase) 相の混合試料について、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行う。得られた回折パターンのピーク強度を解析し、用いた Rutile 試料中に微量に不純物として含まれる、Anatase の割合を定量分析する。

2 Experimental

1. Rutile と Anatase を、表 1 の割合で混合した試料を、ガラス板に薄く広げた。
2. 混合試料については、メノウ乳鉢上でアセトンを用いて均一になるまで粉碎した。
3. $2\theta = 20 - 60, 0.01^\circ$ ステップ、 $10^\circ/min$ で XRD 測定を行った。
4. Rutile の (101)、Anatase の (110) 面に由来するピークについて、バックグラウンド除去後のピーク面積を算出し、Rutile 試料に含まれる Anatase 割合を算出した。

表 1: 各試料の組成: α は Rutile 試料の割合を示す。

ID	Rutile (g)	Anatase (g)	α
A	—	—	1
B	—	—	0
C	0.1976	0.8059	0.197
D	0.4	0.5986	0.401
E	0.6008	0.4014	0.599
F	0.7978	0.2	0.800

3 Results

図 1 に示した。

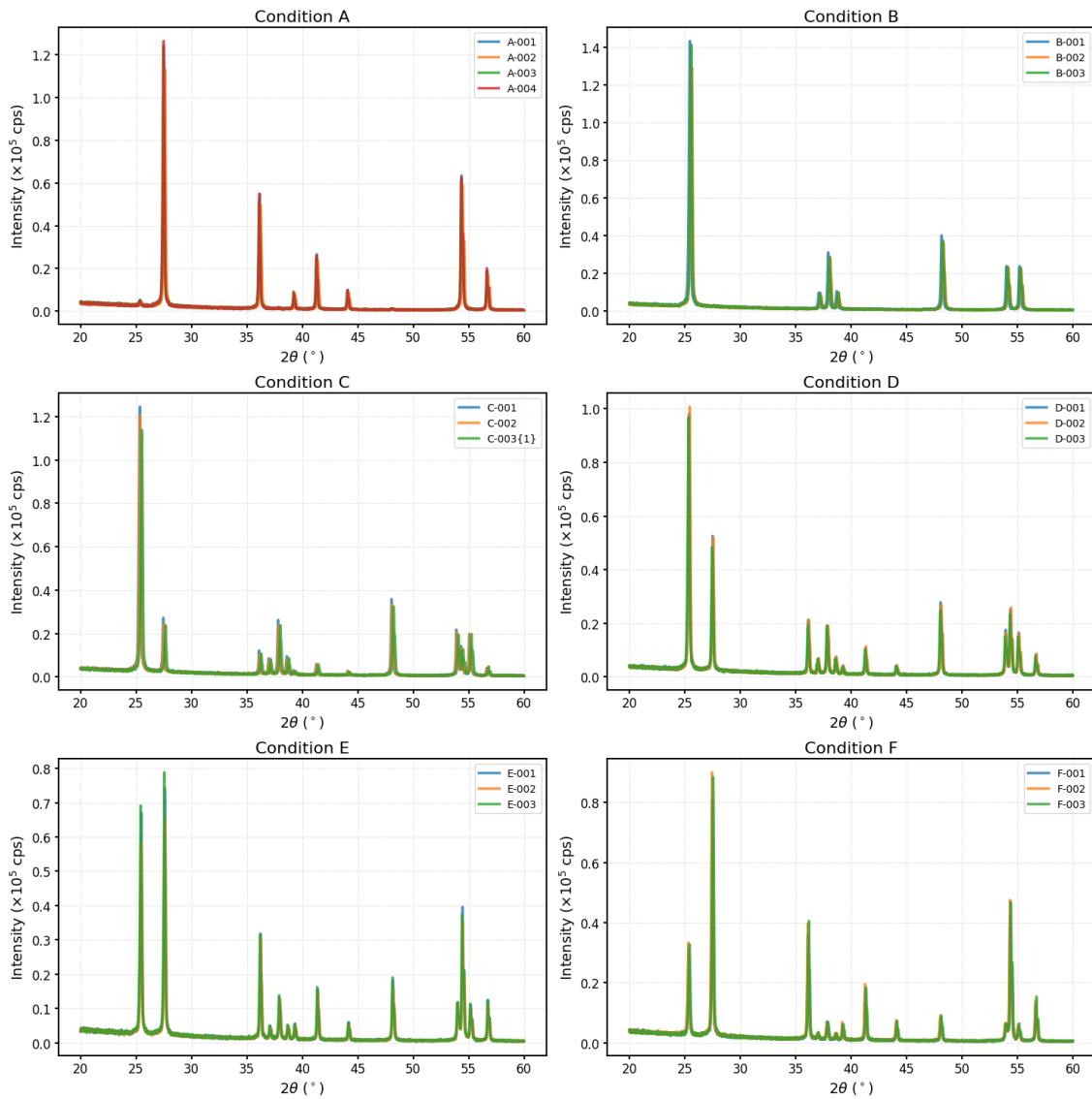


図 1: XRD 測定結果

4 Discussion

4.1 課題 1

Rutile と Anatase について、結晶型や空間群を表 2 に示した。ともに Tetragonal であり、空間群が異なる。

表 2: 結晶型、空間群、 Z は単位結晶ない

Phase	Crystal System / Space Group	Lattice Parameters	Z	Atomic Coordinates
Rutile	Tetragonal $P4_2/mnm$ (No. 136)	$a = 4.594 \text{ \AA}$ $c = 2.959 \text{ \AA}$	2	Ti (2a): $(0, 0, 0)$ O (4f): $(u, u, 0)$ $u \sim 0.305$
Anatase	Tetragonal $I4_1/amd$ (No. 141)	$a = 3.785 \text{ \AA}$ $c = 9.514 \text{ \AA}$	4	Ti (4a): $(0, 0, 0)$ O (8e): $(0, 0, u)$ $u \sim 0.208$

4.2 課題 2

結晶の密度 ρ (g/cm^3) は、単位格子体積 V (\AA^3)、単位格子中の化学単位数 Z 、モル質量 M (g/mol)、およびアボガドロ定数 N_A (mol^{-1}) を用いて以下の式で求められる。

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times V \times 10^{-24}} \quad (4.1)$$

ここで、 TiO_2 のモル質量 M は、

$$M = 79.865 \text{ g/mol}$$

また、アボガドロ定数 $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

■1. Rutile (ルチル) (i) で得られた結晶学的情報より、格子定数 $a = 4.594 \text{ \AA}$ 、 $c = 2.959 \text{ \AA}$ 、 $Z = 2$ とする。単位格子体積 V_R は次のように計算される。

$$V_R = a^2 c = (4.594)^2 \times 2.959 \approx 62.45 \text{ \AA}^3$$

したがって、密度 ρ_R は、

$$\begin{aligned} \rho_R &= \frac{2 \times 79.865}{6.022 \times 10^{23} \times 62.45 \times 10^{-24}} \\ &\approx 4.25 \text{ g/cm}^3 \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる。

■2. Anatase (アナターゼ) 同様に、格子定数 $a = 3.785 \text{ \AA}$ 、 $c = 9.514 \text{ \AA}$ 、 $Z = 4$ とする。単位格子体積 V_A は次のように計算される。

$$V_A = a^2 c = (3.785)^2 \times 9.514 \approx 136.31 \text{ \AA}^3$$

したがって、密度 ρ_A は、

$$\begin{aligned} \rho_A &= \frac{4 \times 79.865}{6.022 \times 10^{23} \times 136.31 \times 10^{-24}} \\ &\approx 3.89 \text{ g/cm}^3 \end{aligned} \quad (4.3)$$

となる。

4.3 課題 3

Rutile 試薬中に含まれる Anatase の質量分率（不純物濃度）を x とし、混合試薬中の Rutile 試薬の質量分率（添加率）を α とする。なお、Anatase 相には Rutile が含まれないものとする。

Rutile 相の質量分率 (w_{rutile}):

$$w_{\text{rutile}} = \alpha(1 - x) \quad (4.4)$$

となる。

Anatase 相の質量分率 (w_{anatase}):

$$w_{\text{anatase}} = (1 - \alpha) + \alpha x = 1 - \alpha + \alpha x = 1 - \alpha(1 - x) \quad (4.5)$$

となる。

以上より、混合物中の各相の質量分率は α と x を用いて次のように表される。

$$\begin{cases} w_{\text{rutile}} &= \alpha(1 - x) \\ w_{\text{anatase}} &= 1 - \alpha(1 - x) \end{cases} \quad (4.6)$$

4.4 課題 4

図 2 のように、それぞれの結晶に対する面指数が帰属される。特に吸収が大きい、Anatase の (101)、Rutile の (110) に対応する反射を用いることで、精度良く解析ができると考えられる。さらに、他のピークと重なっておらず、面積が正確に求められると期待される。そのため、これらのピークを用いる。

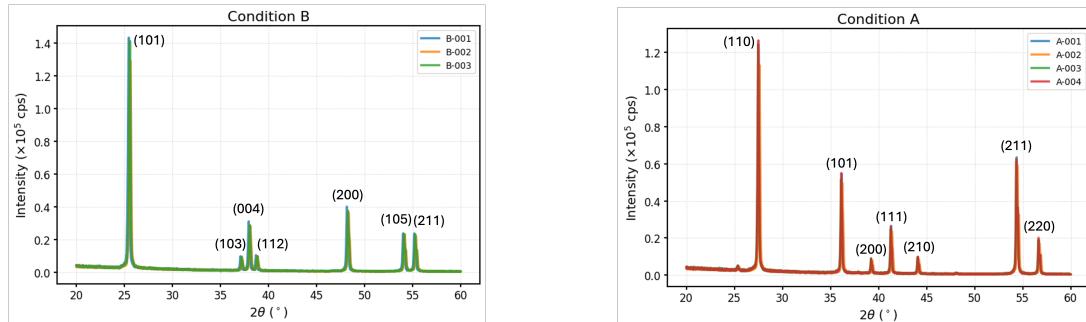


図 2: 左:Anatase、右: Rulite の吸収ピークと面指数との対応

4.5 課題 5

ピーク強度を、台形近似により計算した。なお、理由は不明だが A のみ 4 サンプルのデータがあるため、すべてのデータを用いた。

4.6 課題 6

課題 3 より、次の理論式が成立する。

$$\frac{I_R}{I_A} = K \frac{w_R}{w_A} = K \frac{1 - \alpha(1 - x)}{\alpha(1 - x)} = \frac{K}{1 - x} \frac{1}{\alpha} - K \quad (4.7)$$

表 3: 各試料の Anatase, Rutile の吸収ピークの面積

Condition	Sample Size (<i>N</i>)	<i>I_A</i> (Mean ± SD)	<i>I_R</i> (Mean ± SD)
A	4	418.0 ± 57.7	21118.7 ± 763.5
B	3	24409.7 ± 3920.8	88.2 ± 18.4
C	3	22125.9 ± 1171.8	4044.8 ± 124.3
D	3	18104.5 ± 618.3	8653.0 ± 63.4
E	3	11370.0 ± 928.0	12278.7 ± 1087.8
F	3	5534.0 ± 321.9	14834.0 ± 666.1

ただし、 K は定数。これより、 $\frac{I_R}{I_A}$ に対して $\frac{1}{\alpha}$ をプロットした傾きおよび切片によって、不純物の割合 x を決定する。図 3 に示したプロットにより、傾き 1.3363、切片-1.2961 である ($R^2 = 0.999$)。よって

$$x = 1 + (\text{切片}/\text{傾き}) = 0.0300 \quad (4.8)$$

より、不純物濃度は 3% 程度と計算された。

Reference

- [1] Materials Project. (2020). Materials Data for TiO₂ (mp-2657) [データセット]. <https://doi.org/10.17188/1184648>
- [2] Materials Project. (2020). Materials Data for TiO₂ (mp-390) [データセット]. <https://doi.org/10.17188/1207597>

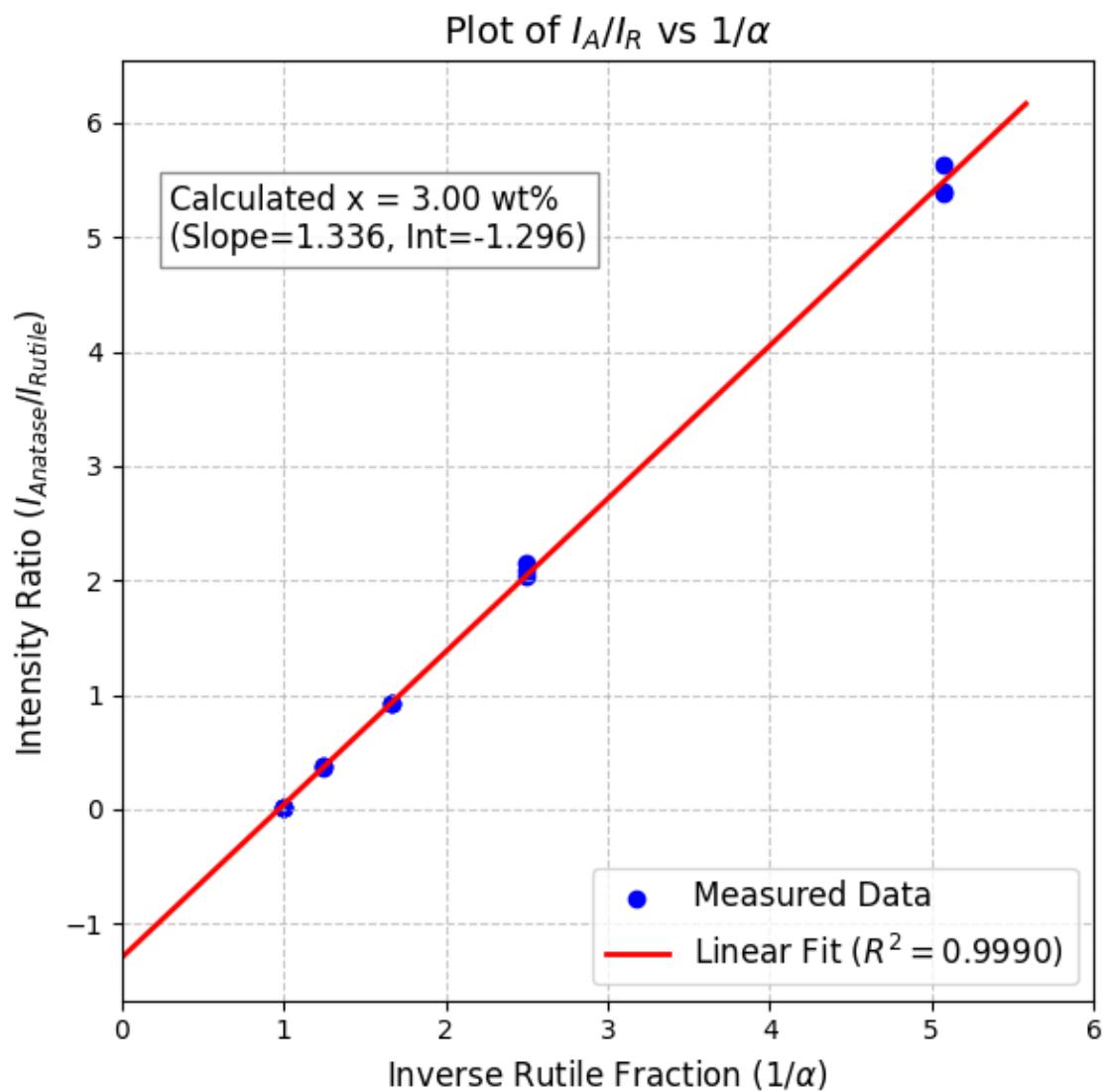


図 3: 不純物濃度決定のためのプロット