

滴定法による Mn 酸化物中の Mn イオン価数の定量について

電子材料学講座 池部研究室 木沢 健公

(1)序論

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 等の Mn 酸化物は、Sr の組成 X により含まれる Mn イオンの平均価数に違いがある。 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の母物質である $LaMnO_3$ は、酸素イオンの作る八面体の中心に Mn^{3+} イオンが配置されているが、 La^{3+} サイトに Sr^{2+} を一部 (X) 固溶させると Mn^{4+} イオンが形式的に X だけ生成され e_g 軌道にキャリアー (ホール) を導入することができる。これにより、電気抵抗率等の特性を変化させることができる。又、作製条件により酸素の化学量論的組成が 3 からずれ、このわずかなずれが、特性に大きく影響する。

本研究では、過マンガン酸カリウムを用いた滴定により、Mn イオンの平均価数を調べることに、 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ の δ の部分を決定する方法を検討した。

(2)原理および実験方法

$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 等の試料は、その原子量と質量から Mn の含有量を算出できるが、これでは試料に含まれる水分・不純物等により誤差が出ることも考えられるので、吸光光度法を用い Mn 量を決定するための検量線を作製し、試料溶液の吸光度を測定することで Mn 含有率を求める。

1/10N-KMnO₄溶液を用いて過マンガン酸滴定を行い、試料の酸素量を求める。

(検量線の作製)

1/10N-KMnO₄標準液を希釈し、いくつかの濃度の異なる溶液を作る。1/10N-KMnO₄標準液に含まれる Mn の量から各溶液の Mn 含有量を算出し各溶液の吸光度と併せて検量線を作製する。吸光度を測定する光の波長は過マンガン酸イオンの吸収曲線により、最も吸光度が大きく測定されたピークの波長を用いる。過マンガン酸イオンの吸収曲線を Fig.1 に示す。

今回は 525nm で測定した。

作製した検量線を Fig.2 に示す。

(試料溶液の作製)

1/10N-H₂C₂O₄ 20ml に試料を溶かし還元する。H₂SO₄を適量加え、反応を促進させ試料溶液を作る。この時点で Mn はすべて Mn^{2+} イオンとなっており、溶液は無色透明である。

溶液を吸光度用に 10ml、残りを滴定用とに二つに分ける。

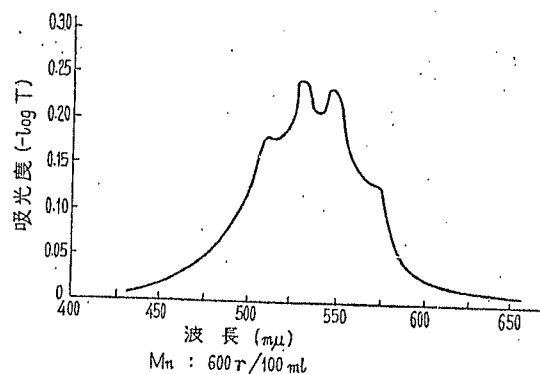


Fig.1 過マンガン酸イオンの吸収曲線

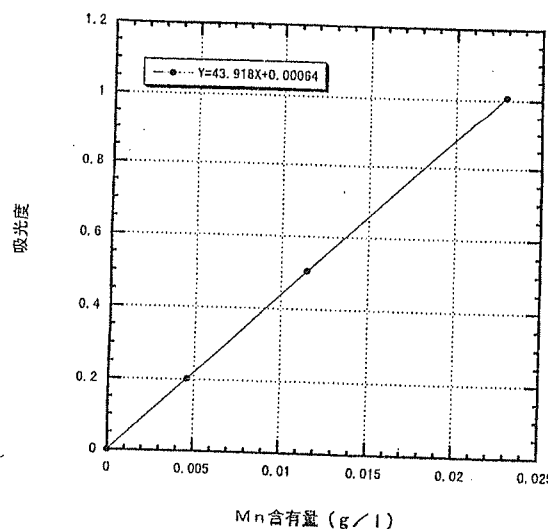


Fig.2 検量線 ($\lambda=525.0nm$)

(吸光度法による Mn の定量)

吸光度測定用に取り分けた試料溶液 10ml に、 KIO_4 (過ヨウ素酸カリウム) 約 0.2g を加え、その後、混酸 ($HNO_3:H_2PO_4:H_2O=1:1:1$) を 10ml 加える。この溶液を加熱して、過マンガン酸イオンの紫色を呈したら蒸留水を加え 100ml にし、吸光度を測定する。この吸光度の値だけでは、埃や Mn 以外の着色物がある場合、正確な値にはならないので、 $NaNO_2$ の 10% 溶液を数滴加え Mn イオンの色を消し、その吸光度を測り元の値から差し引くことで正確な吸光度の値が得られる。この吸光度を検量線にあわせることで試料のマンガン含有量が得られる。

(過マンガン酸滴定による酸素量の定量)

1/10N- $KMnO_4$ を用いて滴定を行う。試料溶液に含まれる 1/10- $H_2C_2O_4$ の量から滴下した 1/10N- $KMnO_4$ を引いた量が、Mn イオンを +2 価に揃えるために使われた量である。

(3) 実験結果・考察

Mn 酸化物の標準物質である MnO_2 を用いて実験の精度を確かめた。 MnO_2 は、その組成より Mn の価数は +4 価となっている。実験は組成から求めた Mn 含有量と、吸光度による Mn 含有量を用いたもの、二通りで行った。結果を Fig.3 に示す。組成から求めた平均 Mn 価数にはばらつきがあるが、これは試料に含まれる不純物によるものと考えられる。吸光度から求めた平均 Mn 価数は多少の誤差はあるものの、その値の平均は 3.9861 とほぼ 4 価であるという結果が得られた。

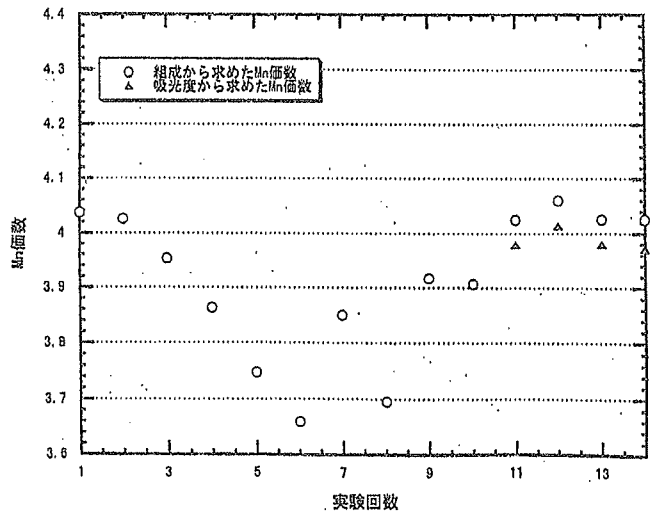


Fig.3 MnO_2 の Mn 価数

次に空气中焼結した $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ を用いて実験を行った。結果を Fig.4 に示す。試料は $X=0.00, 0.10$ (1500°C, 8h) と 0.13 (1400°C, 8h) を用い $X=0.10, 0.13$ 、については Ar アニール (1500°C, 20h) した試料の平均 Mn 価数も測定した。図が示すようにそれぞれの試料の平均 Mn 価数は、理論値よりも高いという結果になっているが、これは他に報告があるように、空气中焼結した試料の酸素量の + δ によるものと考えられる。それぞれの δ の値を Fig.5 に示す。

Ar アニールによる、試料中の酸素の減少を確認できた。

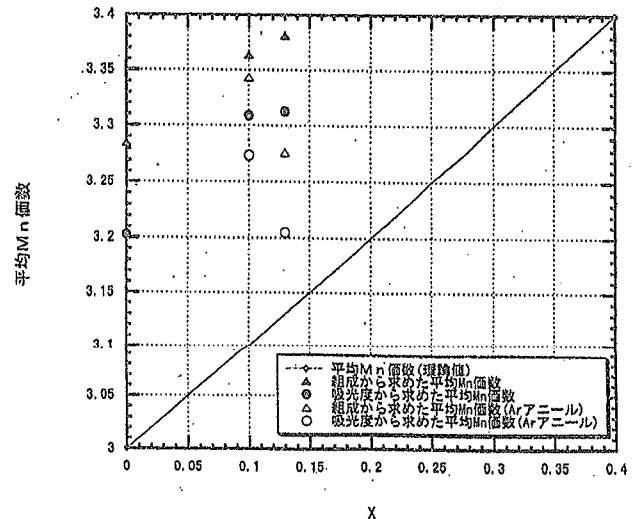


Fig.4 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ の平均 Mn 価数

(4) まとめ

Mn 酸化物の標準物質 MnO_2 を用いての測定から、本研究が Mn 価数の決定、及び酸素量の決定について、充分実用に足るものということが分かった。 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ については X が大きくなると、試料を 1/10- $H_2C_2O_4$ に溶かした段階で沈殿を生じてしまうという問題点が見つかっている。 $H_2C_2O_4$ に変わる還元剤を用いるなどの対策が今後の課題であると共に、他の Mn 酸化物を用いた実験への応用につながる手がかりとなることが考えられる。

	組成から求めた δ	吸光度から求めた δ	組成から求めた δ	
			(Ar アニール)	(吸光度から求めた δ)
X=0.00	+0.1432	+0.1418		
X=0.10	+0.1468	+0.1045	+0.1217	+0.0876
X=0.13	+0.1268	+0.0913	+0.0736	+0.0376

Fig.5 $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ の δ の値