

ヨウ素滴定法を用いたMn酸化物における酸素量の定量

電子材料学講座 池部研究室 平松 美穂

<序論>

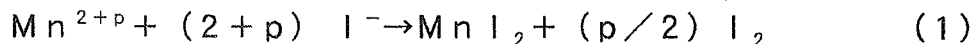
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 等のMn酸化物は、強磁性転移に伴う金属・絶縁体転移を示すが、組成xにより含まれるMnイオンの平均価数に違いがある。母物質である LaMnO_3 は、酸素イオンのつくる八面体の中心に Mn^{3+} イオンが配置されているが、 La^{3+} サイトを Ca^{2+} や Sr^{2+} で一部(x)置換すると Mn^{4+} イオンが形式的にxだけ生成され、 e_g 軌道にキャリア（ホール）を導入することができる。これにより、電気抵抗等の特性が変化する。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、電気抵抗等の特性に大きく影響する。

本研究では、ヨウ素滴定法（ヨードメトリー）を用いて、Mnイオンの平均価数をもとめることにより、これらMn酸化物の酸素量の δ の部分を決定し、酸素量の定量を行った。

<原理および実験方法>

◆ヨウ素滴定法の原理

試料を過剰のヨウ化カリウムKIのもとで酸性溶液に溶かすと、



という反応がおこる。ここで、電気的中性条件を考慮して、形式的にMnイオンの価数を $2+p$ として扱っている。できたヨウ素 I_2 を以下の反応によってチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)溶液で滴定する。



水に難溶の I_2 は過剰のKIと反応し、三ヨウ化物イオン I_3^- をつくって

$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ なる平衡状態にあるため、 I_3^- の黄色が消えるところが(2)の反応の終点である。 I_3^- の濃度が 10^{-7}mol/l でも紫色を呈するデンプンを指示薬として用い、紫色の消えるところで終点を判定する。

酸素量は、Mnイオンの価数のpの値と試料の組成xから計算によりもとめた。試料の組成xは、EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)の分析の結果、仕込量とほぼ同じであったので、試料作製時の仕込量とし、焼結・熱処理のプロセスで不変と仮定している。

◆滴定の手順

滴定では様々な誤差が考えられるため、以下のような検討を行った。溶存酸素の影響についてはバックグラウンドの補正を行い、試料中に水分がどの程度含まれているのかについては試料を熱した前後の質量を比べた。また、終点の見極めについては、目視の終点とORPメーターを用いての終点を比べたところ一致していたので、終点は目視で判定した。

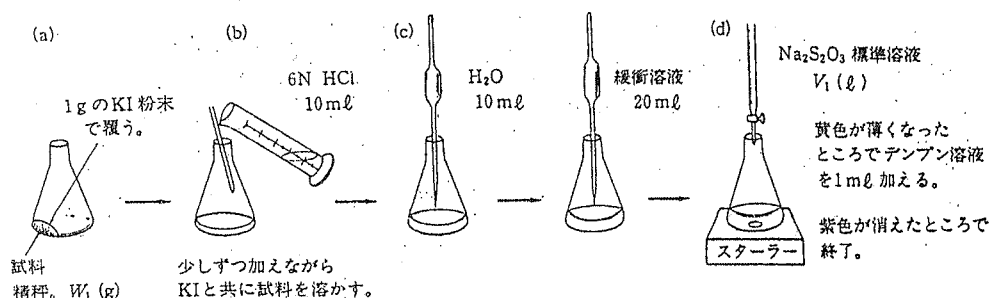
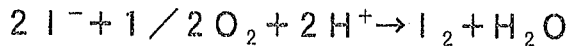


Fig. 1 滴定の手順

◆バックグラウンドの補正

酸性溶液中に過剰のKIが存在すると、I⁻溶存酸素により酸化されI₂が遊離する。



このため試料のない状態でも一定の滴定量が必要となる。緩衝溶液をいれることで上の反応を充分遅くすることができるので、補正量は緩衝溶液をいれるまでの経過時間に依存することになる。よって、この時間（塩酸をいれてから緩衝溶液をいれるまでの時間）を一定にして滴定を行った。また、バックグラウンドは温度の影響も受けている。

<実験結果>

まず、分析の精度がどの程度なのかを確かめた。一つは、YBa₂Cu₃O_{7-δ}のクエンチサンプルに対する重量変化と分析結果の比較をした。右のFig.2からわかるように、両者の値がほぼ一致していることがわかる。

また、Mn酸化物の標準物質であるMnO₂を用いて実験の精度を確かめた。一回の実験に数回の滴定を行った。その結果をFig.3に示す。No. 1~5は同一分析日の滴定回数に番号をつけたものである。MnO₂はその組成よりMnの価数が+4価となっているが、実際は試料に水分や不純物が含まれているため、+4価にならない。

この分析の精度は、Fig.2とFig.3のばらつきの幅より、±0.03%程度と考えられる。

このように実験の精度を確かめたうえで、La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ}、La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}等の滴定を行い、Mnイオンの平均価数の決定と酸素量の定量を行った。Fig.4にLa_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}（焼結温度1500℃）の滴定結果を示す。図中の直線はδ=0とした場合のMn価数を示す（理論値）。他の報告例に比べると、Mn価数の値が高めになっているが、誤差の検討等から現在のところ妥当な結果と考えている。

La_{1-x}Ca_xMnO_{3+δ}の滴定でも同じような結果が得られた。

<まとめ>

分析に対する誤差の検討等から、ヨウ素滴定法（ヨードメトリー）がMn価数の決定、および酸素量の決定について、±0.03%程度の精度という結果が得られた。よって、充分実用可能であると考えられる。誤差を少なくするためのポイントは、精秤、バックグラウンドの補正等の滴定手順を一定にすることである。

	分析結果から求めた7-δの値	重量変化から求めた7-δの値
sinter (90 K相)	6.953	
600℃クエンチ (60 K相)	6.649	6.630
900℃クエンチ (非超伝導相)	6.255	6.279

Fig.2 YBa₂Cu₃O_{7-δ}の酸素量

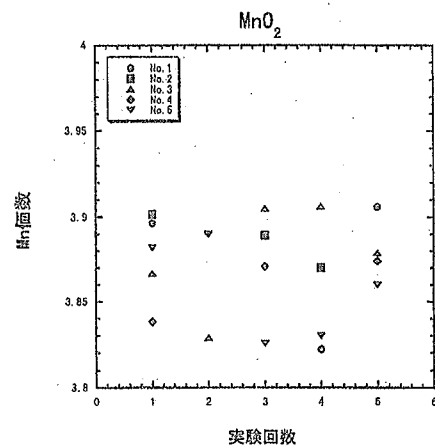


Fig.3 MnO₂の滴定結果

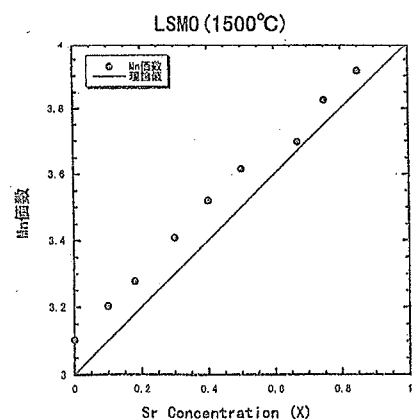


Fig.4 La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}の滴定結果