

背景

一般に機能性酸化物の電気抵抗などの物性は、酸素含有量によって大きく変化することが知られている。試料及び実験データの質の向上に伴い、他のデータとの相互比較や物性量の精密化にとって、酸素含有量を定めることは必要不可欠である。巨大磁気抵抗効果や、熱電材料として注目されているLaCoO₃系において、化学量論的組成の場合は、酸素量は3.0であるが、試料作成条件や熱処理などにより、酸素量は3.0からずれる。電気的中性条件により、この酸素量のずれはCoの平均価数を変化させ、この系の電気的特性に影響を与えることになる。

目的

本研究の目的は第一に、ヨードメトリー法による酸素量定量の分析精度を向上させることにある。第二に、この方法を用いて、LaCoO₃のLaサイトをSr, Ba, Caで置換した酸化物の酸素含有量を測定し、FZ試料と焼結体試料、as-sinter 試料と酸素中で熱処理した試料（アニール試料）の物性の違いを酸素含有量から考察することにある。

試料

試料は以下のものを使用した。

MnO₂ (分析精度確認用標準試料) フルウチ化学株式会社製 純度 99.9%

La_{1-x}Sr_xCoO₃ 焼結体・FZ as-sinter・900°C24h anneal (x=0.10 0.15 0.19 0.20)

La_{1-x}Ba_xCoO₃ 焼結体 as-sinter・900°C24h anneal (x=0.10 0.20 0.30 0.40)

La_{1-x}Ca_xCoO₃ 焼結体 as-sinter・900°C24h anneal (x=0.10 0.20 0.30 0.40 0.50)

各酸化物試料は、大学院生の内藤氏及び卒業生の柏田氏作成のものである。

測定方法

酸素含有量はヨウ素滴定法（ヨードメトリー法）、熱重量測定法（TG法）の二つの方法によって測定し、電気抵抗率ρは直流四端子法によって測定した。ヨードメトリー法とは、酸性溶液中において過剰なヨウ化カリウムとともに試料を溶解し、その際に発生するヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定することにより、酸素量を決定するという測定法である。

測定結果

はじめにヨードメトリー法による分析精度の確認及び向上のために、標準試料MnO₂の酸素量及び、Mnイオン価数を測定した。測定回数と、分析により求めたMnイオン価数の関係をfig.1に示す。四回目あたりから測定値が狭い範囲で収まるようになってきており、精度が向上しているのがわかる。これは、各プロセスにかかる時間や、プロセス間の時間を一定にし、

可能な限り同じ条件で測定するように試みたことと、試料の秤量をより正確に行ったためと思われる。

分析の技術が向上し、算出される価数の誤差がおよそ±0.045の範囲におさまったので、Ba系、Ca系、Sr系各組成の試料の酸素量を測定した。その各々の結果をfig.2~3に、またLa_{1-x}Sr_xCoO₃ (x=0.19,0.20)の電気抵抗率をfig.4に示す。x=0.20のアニール試料以外は、比較のために大学院生の内藤氏のデータを引用した。

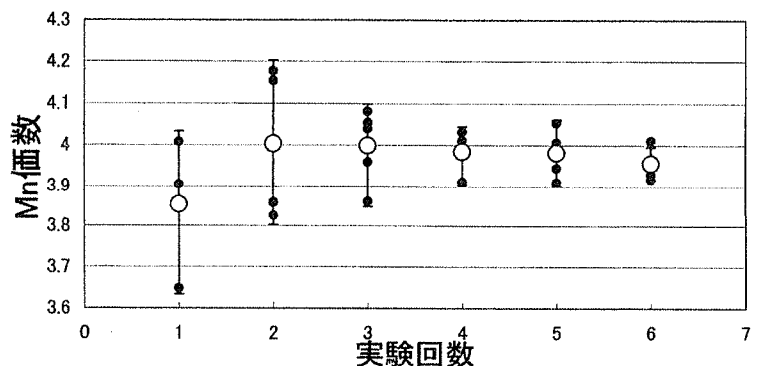
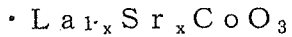
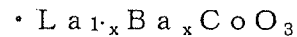


fig.1 MnO₂ 実験回数とMn価数の推移



焼結体試料においては x の値が増加するにつれ酸素量 $3+\delta$ が増加している。その一方で FZ 試料では、 x の増加につれ酸素量が減少しているのがわかる。FZ 試料と焼結体試料を比較すると、アニール前後で FZ のほうが酸素量が多い場合と少ない場合があり、またその平均同士の差が最大の場所でも、0.03 と極めて小さく、誤差の範囲であるといえる。また、 $x=0.19$ 試料は、 $x=0.15$ と 0.20 の間に位置しているにもかかわらず、やや高い値になっている。

TG法も $x=0.15$ 試料において行ったところ、その値は 2.9687 と、若干ヨードメトリー法に比べて高い値になり、同じ試料でも TG法の酸素量のほうが若干多く測定される事がわかった。



Ba の置換量が増加するにつれてアニール前後かわらず、酸素量が減少している。各 X を比較すると、 $x=0.3$ においてのみ平均酸素量がアニール前のほうが上回っているものの、その差は 0.05 とあまり小さくなく、誤差の範囲といえる。そして、その点を除いてはすべての点において若干ではあるがアニール後のほうが酸素量は上回っている。この結果から、アニールによって試料中の酸素含有量は若干ながら増加したといえる。

• 電気抵抗率

fig.4 を見ると同じ $x=0.19, 0.20$ であるものであってもアニール前後で電気抵抗率の変化が確認できる。Fig.2 で分かるように、アニール前後ではそれほど大きな酸素量の変化はないが、そのわずかな変化量でこれだけの抵抗率の変化が敏感に反映されてしまう。

まとめ

今回の研究では、ヨードメトリーにおいて、その各分析プロセスにかかる時間を完全に同一にすることによって相対誤差を低減できることが分かった。

本研究室の先達の価数測定誤差が ± 0.03 だったのが、今回はおよそ ± 0.045 と、残念ながら若干及ばなかった。また、Sr 系における FZ と焼結体における酸素量の違いは少なく、Ba 系、Ca 系を含めたアニール前後との結果としては、わずかな酸素量の違いが、電気抵抗率に、敏感に反映されることが分かった。

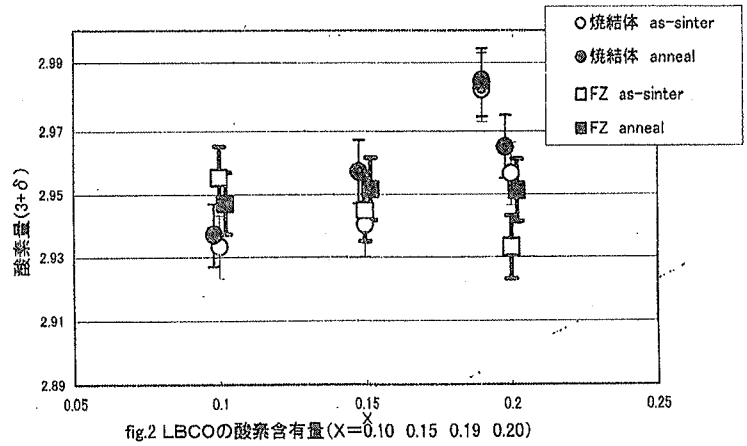


fig.2 LBCOの酸素含有量 (X=0.10 0.15 0.19 0.20)

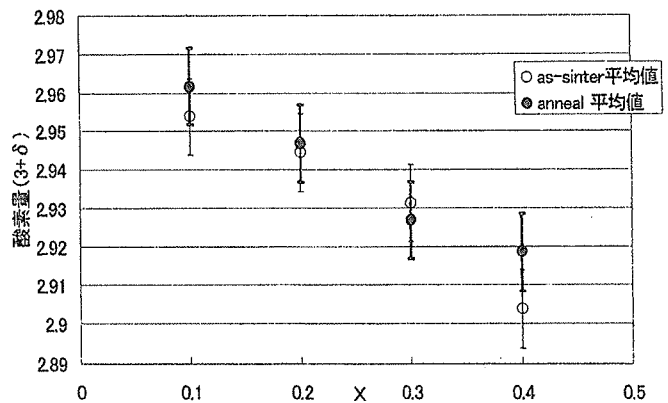


fig.3 LBCoO酸素含有量 (x=0.10 0.20 0.30 0.40)

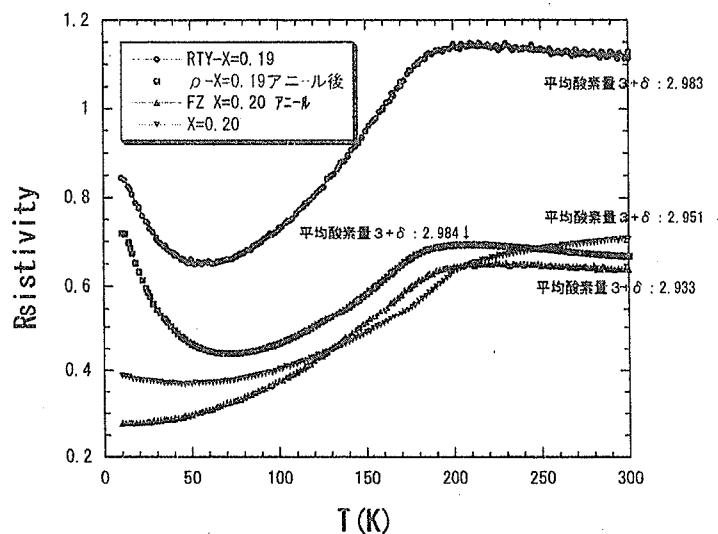


fig. 4 LaSrCoO X=0.19, 0.20 電気抵抗図