

論文内容要旨（和文）

平成 23 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学 専攻 物質化学工学 分野

氏 名 張 丹



論 文 題 目 USB変換器を用いた新しい酸素量測定法の開発

銅酸化物超伝導体は、酸素量によって転移温度が大きく左右されることがわかっている。例として、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 試料中の酸素量が6.0から6.3程度までは超伝導性を示さないが、7.0に近づくにつれて T_c は60Kを経て、90Kまで上昇し酸素量が6.9以上で最も高い $T_c=92\text{K}$ を示す。このことからも銅酸化物超伝導体において、酸素量が超伝導転移温度 (T_c) に非常に密接に関係していることがわかる。超伝導体以外にも、透明電極材料として用いられるインジウムスズ酸化物(ITO)やガスセンサとして用いられる二酸化スズ(SnO_2)などの酸化物材料は、ほんのわずかの酸素量の変化によって電気伝導特性が劇的に変化することが知られている。これらの酸化物エレクトロニクスの発展により近年、様々な微小材料の作製が積極的に行われており、それによる微量酸素量に対応した酸素量測定が必要とされている。これまで、酸化物の酸素量測定は機器分析方法や化学分析方法を使っていた。オージェ電子分光や光電子分光などの機器分析装置では、微量試料で酸素量が測定できる反面、測定範囲が表面近辺に限られており、真空中でのエネルギー照射による酸素脱着の影響もあり、10%以上の大きな誤差が生じるという問題点があった。これに対し、化学分析では試料重量が比較的多いものの、バルクの酸素量を精確に測定できるという利点があった。ヨードメトリ法は比較的精密に酸素量測定を実行でき、50mg程度の微量試料で精密な酸素量測定が可能である。しかしながらヨードメトリ法は1回の施行ごとに準備実験があり、そのため全測定過程は約1時間かかった。また、反応終点を変色反応から見極めるため、試料を溶かした際に溶液の色が変化する測定試料は精密測定が難しかった。そこで、山形東亜DKK(株)と共同開発したUSB変換器を用いた溶存酸素法を新たに開発した。

現在インターフェイスとして広く普及しているUSBであるが測定機器に利用しているものは多くない。そんな中、変換器を用いて酸化還元電位であるORP値とpH値、溶存酸素濃度(DO)、電気伝導率のそれぞれを測定しデータを直接パソコン上に取り込むことのできる装置を開発した。この装置はパソコンにUSB変換器を通じてそれぞれ専用のセンサを接続することで測定値をリアルタイムでパソコンに表示し、自動的にデジタルデータとしてパソコンに取り込むことができるようになるものであり、それにより測定の精度向上と手間の簡略化が可能となった。これにより従来では測定によるデータの保存に限界があることや一度測定したデータをパソコンに移動させなければならないという大変手間のかかる作業を簡略化できる。また小型なため広いスペースを必要としないなど利便性が向上する。

溶存酸素法の原理を説明する。銅酸化物超伝導体は銅の価数が通常の2価から上下していることが知られている。ホールドープ型の銅酸化物超伝導体では銅の価数が2価以上となる。それにより、銅酸化物である簡単の

ため、 CuO_x 銅酸化物の酸素量を測定する。 CuO_x ($x > 1$) を酸性水溶液に溶かすと、 CuO_x が酸と反応し、酸素を発生する。 CuO_x ($x < 1$) では銅の価数が2価以下となる。それにより、反応前の溶液に酸素が酸素が存在するとき、酸素吸収反応が起こる。溶存酸素法は、酸の溶液に銅酸化物超伝導体を溶解することによって増減した溶液中の酸素濃度の変化を測定することで酸化物中の酸素量の測定を行う方法である。溶液に試料を溶かすだけのため測定が極めて簡便であり、熟練を必要としないため誤差が小さくて済むので短時間での精密測定が行える。しかし、問題点として発生または吸収される酸素をすべて測定することが困難であった。

本研究では、USB変換器を用いた溶存酸素量測定法を開発し、ホールドープ型銅酸化物超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ を用いてヨードメトリ法を用いた時と、溶存酸素法を用いた酸素量を比較し、溶存酸素法による酸素量測定が有効であるか否かを調べた。

まず始めに、 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_y$ のヨードメトリ法による酸素量測定結果では酸素量 $y=4.003$ であったものを用いた。溶存酸素法に用いる1mol/Lの塩酸溶液量を10、50、75、100、150、200、300、500mlの8パターンで変化させ、溶存酸素濃度の変化によりサンプルの酸素量を計算した。測定結果より100～200mlの間では溶液量の変化に対して酸素量の変化が小さいことと分かった。その結果、1mol/lの塩酸溶液100mlに50mgの酸化物を溶解させることにより、再現性良く測定できることを明らかにした。

測定試料として $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$ を x の値を0から0.2まで0.025ずつ変化させ九パターンのサンプルを作成した。溶存酸素法によって、La系超伝導体の酸素量を測定した。ヨードメトリ法と溶存酸素法による酸素量の差は平均で0.026、最大で0.051であり、銅価数の差は平均で0.05、最大で0.1であった。溶存酸素測定法は酸化物の酸素量を定量的に測定可能であることを明らかにした。

溶存酸素法によって求めた酸素量はヨードメトリ法のものに比べ少ない。そこで、発生した酸素量を1.7倍することで、ヨードメトリ法との銅価数の差は平均で0.015、最大で0.027と小さくなった。

ただし、酸素ロスの割合を考慮する補正法は、経験的に酸素量を1.7倍しただけであり、ヨードメトリ法との比較で補正係数を求める必要があった。そこで、ヨードメトリ法と比較することなく、発生酸素量を見積もる補正法を考案した。

酸化物を溶解した時の溶存酸素濃度は、酸化物の溶解速度と溶液から空气中への脱気速度が律速と考えられる。酸化物の溶解速度は、 $t=0 \sim t_1$ まで一定で、空气中への脱気速度は、溶存酸素濃度に比例すると仮定する。それとともに、ヨードメトリ法との比較を行なわずに補正する補正式を考案した。その補正式によって、ヨードメトリ法との銅価数と酸素量の最大誤差は、それぞれ0.041と0.020となることが分かった。この補正式を使うと、はヨードメトリ法の結果を使うことなく補正することができ、有効であることが分かった。

結論として、溶存酸素法を用いて、La系超伝導体の酸素量を定量的に測定できることを初めて明らかにした。ヨードメトリ法との結果を比較したところ。二つ測定方法により酸素量の差は平均で0.026、最大で0.051であり、銅価数の差は平均で0.05、最大で0.1であったと分かった。さらに、補正式を用いることで銅価数と酸素量の最大誤差は、それぞれ0.041と0.020まで小さくできることが分かった。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 27 年 2 月 16 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 神戸 士郎



副査 石井 修



副査 鵜沼 英郎



副査



副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻 物質化学工学分野 氏名 張丹		
論文題目	USB 変換器を用いた新しい酸素量測定法の開発		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	平成 27 年 1 月 28 日～ 平成 27 年 2 月 12 日
論文公聴会	平成 27 年 2 月 12 日	場所	工学部 9 号館 300-2 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	平成 27 年 2 月 12 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

銅酸化物超伝導体は、酸素量によって転移温度が大きく左右されることがわかっている。超伝導体以外にも、透明電極材料として用いられるインジウムスズ酸化物 (ITO) やガスセンサとして用いられる二酸化スズ (SnO₂) などの酸化物材料は、ほんのわずかの酸素量の変化によって電気伝導特性が劇的に変化することが知られている。

これまで、酸化物の酸素量測定は機器分析方法や化学分析方法を使っていました。オージェ電子分光や光電子分光などの機器分析では、微量試料で酸素量が測定できる反面、測定範囲が表面近辺に限られており、真空中でのエネルギー照射による酸素脱着の影響もあり、10%以上の大きな誤差が生じるという問題点があった。これに対し、化学分析では試料重量が比較的多いものの、バルクの酸素量を精確に測定できるという利点があった。

化学分析の一つであるヨードメトリ法は比較的精密に酸素量測定を実行でき、50mg 程度の微量試料で精密な酸素量測定が可能である。しかしながらヨードメトリ法は 1 回の測定に約 1 時間かかった。

本研究では、新たに溶存酸素法測定を着想して最適条件を検討し、1mol/l の塩酸溶液 100ml に 50mg の酸化物を溶解する条件が最も再現性が良いことが分かった。

次に、銅酸化物超伝導体の酸素量をヨードメトリ法と溶存酸素法で測定し、二つ測定法での結果を比較することで、溶存酸素法を用いて La 系超伝導体の酸素量を定量的に測定できることを初めて明らかにした。溶存酸素法の測定時間は約 15 分でありヨードメトリ法の 4 分の 1 の時間である。

さらに、酸素ロスの割合を考慮する補正法を考案し、誤差を小さくすることに成功した。ただし、酸素ロスの割合を考慮する補正法には問題点があり、ヨードメトリ法との比較で補正係数を求める必要があった。

そこで、拡散方程式を用いた新しい補正法を考案し、ヨードメトリ法との比較を行なわずに補正する方法を考案した。その補正法によって、ヨードメトリ法との銅価数と酸素量の誤差はもっと小さくなることが分かった。この補正法を使うと、ヨードメトリ法の結果を使うことなく補正することができ、有効であることが分かった。

学位論文を審査した結果、酸化物の新しい酸素量測定方法を確立した業績は博士論文に十分値すると判断する。従って合格と判定した。

最終試験の結果の要旨

質疑応答の結果、超伝導工学、物理化学、分析化学などの専門知識に加え、問題を発見し解決する能力、英語などのコミュニケーション能力を十分もっていることを確認した。従って合格と判定する。