超電導材 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中の酸素定量に関する検討

東京理科大学 理学部 菊地 正, 小池 敦, 古谷 圭一
 同和鉱業(株) 中央研究所 吉澤 秀二

Tadashi Kikuchi, Atsushi Koike, Keiichi Furuya and Shuji Yoshizawa:
 Quantification of Oxygen in the Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Characterization of superconductor material has been investigated by means of thermal desorption mass spectrometry and oxygen quantification. From the results, the oxygen content increased with the decrease of grain size of the specimen. The oxygen content of the specimen which grain size is $3\mu\text{m}\phi$ is 6% higher than the specimen which grain size is $150\mu\text{m}\phi$. On the smaller grain-size specimen, gas extraction takes place in the quite 500°C region. Extracted gases from these specimens mainly consist of oxygen and water vapor.

The obtained results show that oxygen in these samples were at least more than four states depending on the grain sizes.

(Received June 25, 1990)

1. はじめに

酸化物超電導材料中の含有酸素量はこれらを特性化するにあたり特に重要である。この為、酸化物超電導材料の設計上、これらの含有酸素量を正確に精度良く定量する必要がある。これら焼結体である酸化物超電導材料中のガス成分を定量する際には、試料処理方法として試料をあらかじめ各分析方法の目的に応じた大きさに切断なり粉碎処理を施さねばならない。また、試料を微細な粒径に粉碎する事により組成の偏析を平均化する事が出来る。特に最近の市販のガス成分分析装置は、試料採取量(酸化物及び窒化物試料)が数〜数十mgと少量であることから試料偏析が顕著に測定結果に反映されてしまう。この事からもより良好な測定結果を得る目的から分析試料を微細な粒径に粉碎して分析に供する方法が採られている。しかしながら、この時の切断方法や粉碎方法により定量値に大きく影響することを既に筆者らは報告している¹⁻³⁾。この為、焼結体試料を分析するにあたり種々のセラミックス同様に試料の形状(どの様な粒径にどの様な環境で粉碎したか)および試料の処理方法(試料表面酸化層の除去)が定量結果に大きく影響する事が懸念される。以上の点から酸化物超電導材料中の酸素定量に関し、最良な定量条件を求める必要がある。

現在、酸化物超電導酸化物中の酸素定量方法は、一般に乾式法である不活性ガス融解法や真空融解法と湿式法のヨウ素滴定法が用いられている。不活性ガス融解法は分析が迅速かつ個人差を生じにくく、主成分酸化物以外の不純物酸化物や水酸化物等からの酸素を全酸素量として定量する

方法である。反面ヨウ素滴定法は銅の価数を求めることより反応に関与した酸素を化学量論的に算出する方法である。しかしながら、本法は分析操作が煩雑で熟練を要し、酸素定量値の高精度、高正確度の定量方法としてはいまだ十分とは云いがたい。

本研究に於いては、酸化物系超電導材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ に関し不活性ガス融解法を用いて含有酸素量と試料の粒径依存性に関する検討を行なった。また、含有酸素量が試料粒径に依存するのなら、その依存する酸素の状態に関して筆者らの試作型昇温加熱ガス抽出質量分析法にて検討を行った⁴⁻⁸⁾。

酸素定量の結果、試料粒径が $150\mu\text{m}\phi$ から $3\mu\text{m}\phi$ と小粒径に成るにしたがって含有酸素量は増加し、昇温ガス抽出曲線より試料粒径が第粒径より小粒径になるに従って質量数 (m/e) 18, 32 ピーク挙動は異なる。特に m/e 18 の 200°C から 600°C の抽出ピークに関し増加が著しい。 m/e 32 に関しても 600°C 前後で抽出ピークには顕著に増加が認められる。即ち、 m/e 18 を水に起因したピークとするなら試料粒径が小さくなるにしたがって 220°C 以外に 340°C , 440°C で抽出される二種類の水が存在し、 m/e : 32 は低温度で抽出される酸素が存在し、その含有量が増加する事が明かとなった。

2. 試料及び測定方法

2. 1 試料

試料は酸化物系超電導材の焼結ペレットを石油ベンジン

にて十分に脱脂したベンチを用い10～60mgの大きさにブロック切断しものと、ボールミルにより粉砕し、試料粒径を150～10 μm 、10～3 μm 、3 μm 以下にふるい分けした4種である。なお、この4種共全て同一ロットのもので大気中にて粉砕し、表面処理等は何等行っていない。測定に際しては粉砕試料を大気中170℃/12h乾燥後、乾燥デシケータ中に保存し分析に供した。また、本試料のX線解析スペクトルをFig. 1に示した。

Fig.1 X-ray diffraction spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

2. 2測定装置及び測定方法

測定装置は不活性ガス融解法であるLECO社製の酸素素素同時分析装置TC-436型を用いた。

本法での検量線は、酸化イットリウム(Y_2O_3 , ジョンソンマセイ: 99.999%, 酸素含有量21.24%)を10mg～20mgすずカプセル中にて秤量後、これを封入し更にニッケルバスケット(浴用金属)に入れて酸素定量を行ない求めた。

試料中の酸素定量条件は検量線作製時と同様に行なった。測定はなら表面処理を施さず、粒径の異なった試料をニッケルカプセル中に約15～16mgを計り取り分析に供した。

3 昇温ガス抽出曲線(昇温脱脂法)

昇温ガス抽出曲線は酸化物系超電導材 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中の酸素分析の様に黒鉛にて酸化物等を還元するのではなく、加熱により試料から脱離するガス成分を四重極型質量分析計にて質量分析を行う分析方法である。これにより脱離ガス成分が何で放出されたかが明かとなる。即ち、同一ガス成分(例えば酸化物)に関して、ガス抽出温度が異なることは、その構成物質の状態が異なっていることを示唆している。

以上の方法を用いて、酸化物系 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ に關し酸素の状態、水分および他のガス成分の状態分析を行なう

ことにより、酸化物系超電導材 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の特性化が可能となる。

3. 1測定および測定方法

昇温ガス抽出曲線の測定は試作型昇温ガス抽出質量分析計をFig. 2に示した。

Fig.2 Schematic diagram of thermal extraction method.

1. Furnace 2. Quadrupole Mass Spectrometer
3. Ion Gauge 4. Liquid Nitrogen Trap
5. Oil Diffusion Pump 6. Rotary Pump
7. Sample

本装置はガス抽出部が石英製炉管と石英製のつばから成り、このつばの底部に測温用熱電対(Pt-Pt-Rh)を置き、加熱炉は赤外線炉および温度コントローラ(真空理工製・HPC-5000)から成っている。排気系は抽出炉の脱ガス用油拡散ポンプと測定用の油拡散ポンプの2系統で検出系に四重極型質量分析計(日本真空製・MSQ-150A)である。尚、熱電対での測温はJIS法に基づいて行なった。

3. 2昇温ガス抽出曲線

測定は試料粒径が150 μm φ、10 μm φ、3 μm φを装置にセットし、ガス抽出部の石英製のつばを1100℃にて十分に脱ガスを行ない空試験値の昇温ガス抽出曲線を求め測定において無視できる状態になったのを確認後、石英抽出部を室温まで冷却し、ガス抽出部に試料を投入し昇温速度10℃/minで室温～1000℃まで昇温を行なった。

4. 結果および考察

4. 1酸素定量結果

各粒径の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 中の酸素定量結果を表1に示した。

これより明かのように酸素含有量は、試料粒径が小粒径になるにしたがって多くなり、粒径が150 μm φに比して3 μm φでは約6%の増加が認められた。これらの原因としてはi)試料粉砕時の環境、ii)試料作製時の偏析、iii)組成が異なっている為に粉砕時のとき粒径が異なっていると3点が考えられる。そこでこれらの原因を明確にする一手法として昇温ガス抽出曲線を求めた。

それぞれの試料粒径に關し、測定したm/e 32, 16, 18スペクトルをFig. 3, 4, 5に示した。この結果より明らかなように粒径が150 μm φ、10 μm φ、3 μm φの3種に關してm/e 32においては、三種に明確

Table 1 Sample size of oxygen value in superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

粒 径	試料重量 [g]	酸素量 [%]
$3\ \mu\text{m}\ \phi$	0.0154	17.4
	0.0162	17.2
	0.0150	17.4
	平 均	17.3
$10\ \mu\text{m}\ \phi$	0.0154	16.9
	0.0160	16.8
	0.0158	16.9
	平 均	16.9
$150\ \mu\text{m}\ \phi$	0.0169	16.5
	0.0166	16.3
	0.0168	16.4
	平 均	16.4
$1\sim 2\ \text{mm}\ \phi$	0.0198	16.7
	0.0536	16.7
	0.0133	16.3
	平 均	16.6

Fig.4 Gas extraction curves of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Fig.3 Gas extraction curves of the Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Fig.5 Gas extraction curves of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

な同一抽出ピークが $900^\circ\text{C}\sim 980^\circ\text{C}$ に観測されている。しかし、このピークでの左肩の部分に出現するピークは小粒径になるにしたがって明瞭になり、明かにこのピークは単一でなく2つのピークの合成であることがわかる。

また、 $150\ \mu\text{m}\ \phi$ で観測された 450°C 、 650°C 、と 580°C のブロードなピークと 980°C の4種の抽出ピークが、 $10\ \mu\text{m}\ \phi$ ではシャープ 400°C (450°C 相当) 、

600°C (650°C 相当) のピークになり、 580°C に相当する肩のピークはブロードであるが増々増大している。しかし、 980°C のピークは消失している。 $3\ \mu\text{m}\ \phi$ では 580°C に相当するピークが主ピークとなり 400°C に相当するピークは消失し、 600°C に相当するピークが主ピークの肩ピークになっている。

$m/e\ 16$ の抽出ピークは $m/e\ 32$ と同様なパターン

を示している事から、 $m/e16$ は酸素である $m/e32$ のダブルチャージである事を示唆している。

$m/e18$ 即ち水に関しては、 $150\mu\text{m}\phi$ で 240°C のシャープなピークが一つあり、他は全体に非常にブロードなピークになっている。それが $10\mu\text{m}\phi$ になると $150\mu\text{m}\phi$ ではブロードなピークであった 50°C 、 310°C 、 410°C 、が非常にシャープなピークとなり、 $150\mu\text{m}\phi$ でシャープなピークが 310°C ピークの肩ピークとなっている。また、 $150\mu\text{m}\phi$ ではブロードであった 500°C のピークが $10\mu\text{m}\phi$ に於いては、より大きくなり 410°C のピークの右側に肩ピークになっている。 $3\mu\text{m}\phi$ になるとよりブロードなピークとなり、 $150\mu\text{m}\phi$ で 240°C の主ピークは $150\mu\text{m}\phi$ および $10\mu\text{m}\phi$ で同程度のピーク強度であり、 310°C 、 410°C のピークが合成したブロードなピークとなり、 $150\mu\text{m}\phi$ ではピーク強度の弱かった 500°C のピークが主ピークとなっている。

5. 結言

超電導材 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の特性化としての酸素定量に関し、試料粒径が $150\mu\text{m}\phi$ から $3\mu\text{m}\phi$ に小粒径になるにしたがって酸素含有量の増加が6%となり、粒径が大きく影響することが明かとなった。

これらの原因を明確にする一手法として昇温ガス抽出曲線を求めた結果、 $m/e16$ 、 32 の酸素は大粒径から小粒径になるにしたがって 500°C のピーク強度が強くなり、ピーク強度で約10倍強に達している。また、シャープな 900°C でのピークは粒径が小さくなるに従って高温側にシフトし、 830°C あたりの肩ピークが顕著に出現してくる。即ち、粒径が小さくなるにしたがって、 500°C および 830°C (肩ピーク)で熱分解される酸化物の状態が存在することを示唆している。

つぎに $m/e18$ の水に関して $150\mu\text{m}\phi$ では主ピークであった 240°C のピークが、小粒径になるに従ってこのピークは減少し、 500°C のピークが主ピークと成っている。即ち、粒径が $150\mu\text{m}\phi$ から $10\mu\text{m}\phi$ になると 310°C 、 410°C のピークが主ピークとなり、 500°C のピークは主ピークに隠れているが徐々に増大している。しかし、これが $3\mu\text{m}\phi$ となると $10\mu\text{m}\phi$ では主ピークの肩ピークであった 500°C のピークが主ピークとなり、 $10\mu\text{m}\phi$ で主ピークであった 310°C 、 410°C のピークが合成されブロードとなっている。

粒径を小さくする事により 310°C 、 410°C 、 500°C のピークが増大し、 240°C のピークはほとんど変化していない事から、 310°C 、 410°C 、 500°C で熱抽出される水が存在することを示唆できた。これらの増大水分が酸素定量時に酸素の増大に大きく影響しているものと考えられる。

以上の結果より酸化物高温超電導材料中の酸素定量を行

なう場合には、試料粒径を十分に考慮する必要がある。また、含有している酸素の状態は少なくとも4種存在していることが示唆できた。

今回の実験に於いては、これらの酸素、水の増加の原因を明らかにすることが出来なかった。

今後、大粒径が小粒径になるに従い増大する酸素、水の存在状態を明確にし、増大する酸素の原因としてがi) 試料粉碎時の環境、ii) 試料作製時の偏析、iii) 組成が異なりから特異的な粒径に粉碎される為、iv) これ以外の原因であるのかを明確にする予定でいる。

6. 参考文献

- 1) 菊地 正, 村岡哲也, 古谷圭一, 早川 智; 分析化学 Vol. 25(No. 10), 655-659(1976)
- 2) 菊地 正, 小久保昌文, 古谷圭一, 早川 智; 分析化学, Vol. 27(No. 1), 11-16(1978)
- 3) 菊地 正, 金井正博, 古谷圭一, 早川 智; 鉄と鋼, Vol. 64(No. 14), 136-140(1978)
- 4) 菊地 正, 富士薫晴, 古谷圭一, 土屋正彦; 分析化学 Vol. 27(No. 11), 701-706(1978)
- 5) M. Kanai, K. Furuya, T. Kikuchi, M. Tuchiya; Mikrochim. Acta 1981 II, 163-173
- 6) 重田喜太郎, 菊地 正, 古谷圭一; 分析化学, Vol. 34(No. 2), 87-90(1985)
- 7) K. Shigeta, T. Kikuchi, K. Furuya; Mikrochim. Acta 1986 III, 215-224
- 8) 重田喜太郎, 菊地 正, 古谷圭一; 分析化学, Vol. 36(No. 8), 462-466(1987)