



ニューセラミックス材料合成の無機化学実験への適用 (2) : OP磁性体の調整

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 伊藤, 和雄, 岡本, 徳雄, 戸田, 与志雄 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00007882

ニューセラミックス材料合成の 無機化学実験への適用 (II) — OP 磁性体の調製 —

伊藤 和男** 岡本 徳雄** 戸田 与志雄**

Application of New Ceramics Materials to Experiments for Student (II)
— Preparation of OP Magnetic Material —

Kazuo Ito**, Norio Okamoto**, Yoshio Toda**

要 旨

著者らは、最近の進歩が著しいニューセラミックス材料の合成を無機化学学生実験に適用するための研究を行った。ここでは、強磁性材料のなかから、日本で発見された微粒子磁性体の OP 磁性体を取り上げ、教材化のための検討を行った。著者らの工夫した簡便な反応装置を用いた湿式法により、OP 磁性体の調製を試みた結果、副生成物のない OP 磁性体を調製することができた。また教材化のため、赤外線吸収スペクトルによる簡易同定法、および方位磁石を用いた磁化の確認法を工夫した。実際に無機化学学生実験に適用した結果、学生にも副生成物のない良好な OP 磁性体が調製できた。アンケートの結果、学生の関心も非常に高く、教材としての有用性が確かめられた。

キーワード ニューセラミックス OP 磁性体 簡便な調製法、無機化学実験、実験教材

1. はじめに

ニューセラミックス材料は、独特のすばらしい特性を持つため、構造材料、電子材料、磁性材料などとして重要な位置を占めている。その有用性のため、多くの研究が行われその進歩も著しい。そこで、学生実験においても、ニューセラミックス材料の合成教材に取り入れる必要がでてきている。

しかし、ニューセラミックス材料の合成は、高価な実験装置が必要であったり、むずかしい操作が必要である場合が多く、教材化には問題が多い。

そこで著者らは、ニューセラミックス材料の実験教材化のための検討をはじめ、前報¹⁾では磁性体セラミックス材料の1つである亜鉛フェライトを取り上げた。亜鉛フェライトは軟磁性材料として利用されている。その結果、著者らの考案した簡便な調製法によって、亜鉛フェライトが合成でき、学生実験にうまく適用できることがわかった。

ここでは、日本で発見された、世界最初の微粒子強磁

性体である OP 磁性体について検討した。1933 年、加藤、武井²⁾によって発見された OP 磁性体は、コバルトを含むフェライトで、 $(3\text{CoO} + \text{FeO})\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学組成を有する。いくつかの合成方法があるが、ここでは水溶液からの調整法について検討した。亜鉛フェライトの場合に考案した簡便な調製法を、できるかぎりそのまま利用して、調製が可能かどうか検討を行った。

2. 調製実験

調製法は空気酸化による湿式法を用いた。反応装置は亜鉛フェライトの場合と同じもの¹⁾を用いた(図1)。調製を簡便化するため、pH 試験紙の使用、手動による水温調整、一級試薬の使用などの工夫を行った。

調製実験は図2のような手順である。出発物資として $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 4$) および $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いそれぞれ所定量を水 100 ml に溶かした。別に NaOH の所定量を水 50 ml に溶かしておく。両水溶液を反応装置の 200 ml 三角フラスコ内で混合し、所定の pH (pH 9 ~ 11) にした後、反応温度を $70 \pm 5^\circ\text{C}$ に上げ、三角フラスコ内に空気を通じ反応を開始した。反応溶液の pH は一定時間ごとに測定した。反応が進みはじめると pH は低下してゆくの、2 N-NaOH を少量加えて pH を一定に保った。反応開始後 90 分で pH の低下がほとんど

平成 2 年 4 月 9 日受理

* 本論文の一部は、日本化学会第 58 春季年会(1989)で講演したものである。

** 工業化学科(Department of Industrial Chemistry)

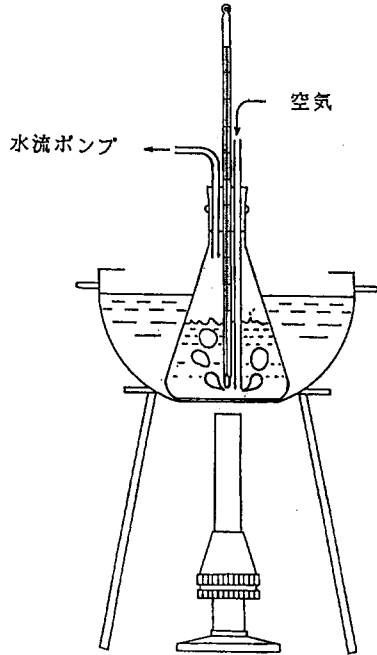


図1 反応装置

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.68g		
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.07g	NaOH	1.50g
H_2O	100ml	H_2O	50ml

混合

↓
加熱(70°C)↓
Air (1.5hr, pH10~12)↓
Decantation↓
Filtration↓
EtOH洗淨↓
Dry (80~100°C)↓
OP磁性体

図2 OP磁性体の調製法

なくなるので、反応の終点とした。得られた生成物は水でよく洗浄し、乾燥した。OP磁性体の場合は亜鉛フェライトと異なり、コバルトの置換量を、コバルトと鉄のモル比で $\text{Co}/\text{Fe} = 1/3$ にしなければならない。そこでコバルトの量は正確に測る必要がある。また、反応のpH

を変えて調整し、pHの最適範囲を調べた。

3. 生成物の同定

我々の簡便法で得られた生成物の同定は、化学分析、粉末X線回折法、赤外線吸収スペクトル法(IRスペクトル法)により行った。

化学分析は、全鉄量と3価の鉄量及びコバルト量を測定した。鉄はニクロム酸カリウムを用いた酸化還元滴定により行った。コバルトは、チオシアン酸塩吸光度法³⁾により行った。共存する Fe^{3+} イオンは、塩化第一スズで還元して妨害を取り除き、625nmの波長で測定した。その結果、pH 9および11で調製した2つの生成物の化学組成は $(3\text{CoO} + \text{FeO})\text{Fe}_2\text{O}_3$ にほぼ等しくなり、化学量論的なOP磁性体の組成に一致した。

粉末X線回折は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて測定した。pH 9で調製した生成物のX線回折図を図3に示す。

2θ が 29° 付近、 35° 付近などをはじめ、すべてのピークが立方晶のスピネル型フェライト構造の回折ピーク⁴⁾ に一致した。その他の副生物による回折ピークはみられない。また、pH 9~11の生成物の回折図には、ほとんど差異がみられなかった。

図4には、pH 11で調製した生成物の赤外線吸収スペクトルを示した。測定はKBr錠剤法により行った。スペクトルには、 590cm^{-1} 付近と 400cm^{-1} 付近に大きな吸収がみられる。これは、スピネル構造のAサイトとBサイトに対応すると考えられ⁵⁾ 生成物が、スピネル構造をもつOP磁性体であることを示している。

以上の結果をまとめると、亜鉛フェライトの場合と同様の簡単な反応装置を用いた、簡便な調製法により、化学量論的な組成の、OP磁性体が調製できることがわかった。また、反応のpHが9~11(誤差を含めると、8~12)の範囲でOP磁性体を調製できることがわかった。亜鉛フェライトの場合¹⁾には、pHを10に保つ必要があ

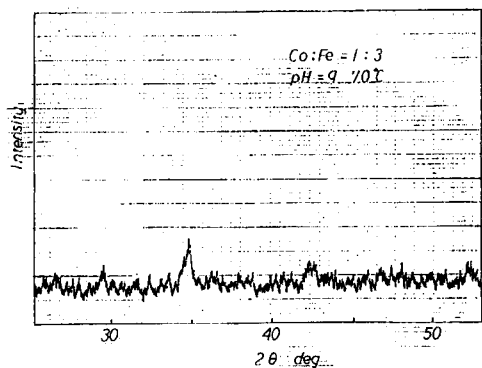


図3 生成物の粉末X線回折図

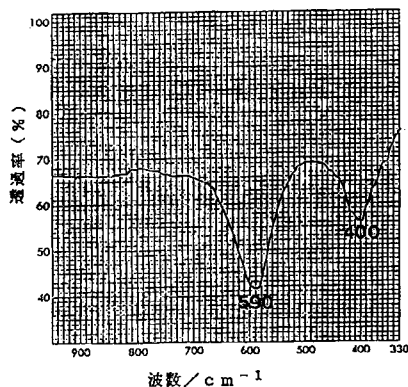


図 4 生成物の赤外線吸収スペクトル

ったが、それと比較すると OP 磁性体のほうが調整しやすく、学生実験に適用した場合、失敗が少なくなるであろう。

4. 学生実験への適用

以上の調製実験および同定結果を踏まえ、次のような実験テキストを作成し、本学 3 年生の無機化学実験に適用した。

OP 磁性体の調整

要旨 塩化第一鉄と塩化コバルトの混合液に水酸化ナトリウムを加えると、鉄とコバルトの混合水酸化物が得られる。これを加温しながら、一定の pH で穏やかに酸化すると、OP 磁性体 ($3\text{CoO} + \text{FeO}$) Fe_2O_3 が得られる。

- 操作**
- (1) 塩化第一鉄 2.7 g と塩化コバルト 1.1 g を水 100 ml に溶解する。
 - (2) 水酸化ナトリウム 1.5 g を水 50 ml に溶解する。
 - (3) 200 ml 三角フラスコに空気導入用ガラス管、アスピレータ吸引用ガラス管および温度計を付けたゴム栓を取り付ける。
 - (4) (1), (2) で調製した水溶液を (3) で用意した三角フラスコ中で混合し、水浴に浸し 70 °C になるようにバーナーの炎を調節しながら、アスピレータで空気酸化する。
 - (5) pH 万能試験紙を用い、混合溶液の pH が 9 ~ 11 の範囲に入っているか確認する。pH が低下したら水酸化ナトリウム水溶液を数 ml 加え調整する。
 - (6) 加温、酸化を 1.5 hr 続けた後、500 ml ビーカーに水約 250 ml を入れておき、そこへ三角フラスコの内容物を入れ反応を停止させる。

- (7) 傾斜法により沈殿をよく洗浄し、吸引ろ過し少量のアルコールで洗浄する。
- (8) 沈殿を乾燥した後、赤外線吸収スペクトルにより生成物を確認する。
- (9) 試料と過剰の KBr をメノウ乳鉢を用いてよくすりつぶし、試料ホルダーの光透過部に混合した試料をおいて圧縮する (200 kg/cm^2)⁶⁾。透明になったら赤外線吸収スペクトル測定を行う。
- (10) 得られた OP 磁性体粒子を高分子充填剤を用いて棒状に加工し、ガラス管に充填後、着磁器⁷⁾で着磁し棒磁石にする。磁化の確認を方位磁石により行う。

- 課題**
- (1) フェライト磁性体について調べ、調製した OP 磁性体がどのような結晶構造をしているのかを考えよ。
 - (2) 置換固溶体について調べ、加えたコバルトはどのようなになっているのかを考えよ。
 - (3) 調製した磁性体はどのような磁性を持っているのかを考えよ。

4-1 実施結果

本学 3 年の無機化学実験に適用した結果、ほとんどの学生が良好な OP 磁性体を調製することができた。

図 5 は、学生が調製した OP 磁性体の赤外線吸収スペクトルである。a で示したスペクトルは、大部分の学生が調製した試料のもので、良好な OP 磁性体が調整されていることがわかる。一方、b で示したスペクトルは、

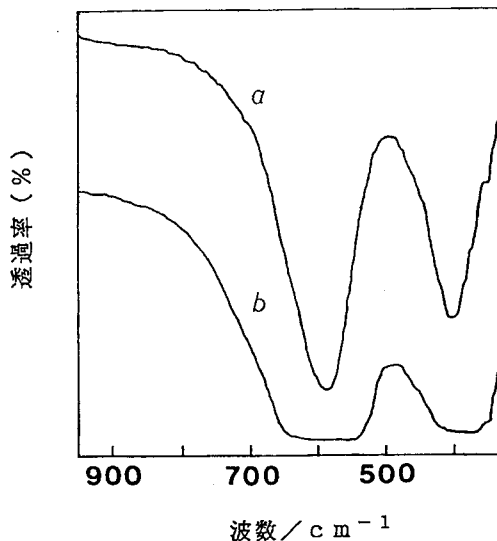


図 5 学生が調製した OP 磁性体の赤外線吸収スペクトル

ある学生が調整した試料で、ピークが広がっている。これは、得られた試料が OP 磁性体ではあるが、その粒度分布が非常に広がっていることを示していると考えられる。この学生が、操作の途中で急激な温度変化や pH 変化をさせたことが予想される。

その他の学生は、すべて良好な試料を調製した。また亜鉛フェライトの場合と比較すると、副生成物がまったくみられず、きわめて純粋な OP 磁性体が調製されているのが特徴である。

得られた粒子は加工、着磁し、方位磁石で磁化の確認を行った。OP 磁性体は、亜鉛フェライトと比べると磁化の値が大きいため、磁化の確認がしやすかった。

また、各学生の実験に要した時間を調べた。その結果試薬を採取し磁性体を乾燥し終わるまでの時間は、約 4 時間であった。赤外線吸収スペクトルの測定に要した時間は、約 20 分であった。全体で 4 時間 20 分で、学生実験としては適当なものであった。

4-2 学生の反応

実験終了後、40 人の学生にアンケートを行った。アンケートは、興味を持った点、むずかしいと思った点および全体の感想を聞いたものである。その中から、おもなものを抜粋して以下に示す。

(1) 興味を持った点

A. 磁石を作ることにに関して

- 小学校の頃から学校教材として磁石を使っていて、フェライト磁石やアルニコ磁石という名前は知っていましたが、その原料を自分たちの手で作ったということはすごいんだと思いました。
- 化学の力で磁石を調製する点。自然の鉱物からとれると思ったから。

B. 赤外線吸収スペクトルによる主生成物の確認に関して

- 今まででは教科書の図でしか習ったことがなかったのが、実際に赤外線で生成物を確認することができたこと。
- あんな少しの粉末試料だけで、精密にはじき出すなんてすごいと思った。

C. その他

- 空気酸化に関して。いつもアスピレータを使って吸引ろ過しかなかったが、空気酸化をするときにも使うとは知らなかった。

(2) むずかしいと思った点

- デカンテーション。基本的には簡単な操作であるがきちんとするには難しいと思った。
- pH 試験紙の色を見るときに、結構色がすぐに変わ

ったりしたので少し苦勞した。

- 温度を調整するのがむずかしかった。真下にバーナーをおくと 70℃ を越えるので、少しずらして一定にした。
 - 磁石の作り方。充填剤を少し使いすぎて磁力が弱かった。
- (3) 全体の感想

- フェライトは化学を勉強してきて初めて知ったのでどんなものだろうとわくわくした。それに磁性を持つものにも驚かされた。それに赤外線吸収測定するとき数 mg の試料で構造がわかるのにも驚かされた。

以上のように、亜鉛フェライトの場合と同様におおむね学生の反応は良かった。化学の実験で磁石が作れることに多くの学生が興味を感じたようである。

5. まとめ

ニューセラミックス材料の 1 つである OP 磁性体の合成を、実験教材とするための検討を行った。その結果、きわめて簡便な方法により、副生成物のない OP 磁性体を合成できることがわかった。簡易法による赤外線吸収スペクトル測定、および方位磁石による磁化の確認を行うことにより、実験教材として利用しやすいものとなった。

実際に本学 3 年次の無機化学実験に適用したところ、大部分の学生が、副生成物のまったくない OP 磁性体を調製することができた。また学生の関心も高く、教材としてかなり有益であるといえる。本研究により、ニューセラミックス材料の一例として、OP 磁性体の合成が、高専、大学などの学生実験教材として広く利用されることを期待したい。

最後に、X 線回折装置を長時間貸していただいた、本学電気工学科の東村芳郎教授および須崎昌己助教授に感謝いたします。

参考文献

- (1) 伊藤和男, 岡本徳雄, 戸田与志雄, 大阪府立高専研究紀要 23 51 (1989)
- (2) 加藤与五郎, 武井武, 電気学会誌 53 408 (1933)
- (3) F. D. Shell et al "Colorimetric Method of Analysis" Vol. IIA, P 285 (1959) (D. Van Nostrand Co., New Jersey)
- (4) Xray Data Card, 19-629 (JCPDS)
- (5) R. D. Waldron, Phys. Rev., 99 1727 (1955)
- (6) 斉藤泰一, 渡辺悟, 化学と工業 34 158 (1981)
- (7) 伊藤和男, 岡本徳雄, 戸田与志雄, 化学と教育 37 80, (1989)