



ニューセラミックス材料合成の無機化学実験への適用 (1) : 亜鉛フェライト磁性体の調整

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/10.24729/00007901

ニューセラミックス材料合成の無機化学実験への適用(1) — 亜鉛フェライト磁性体の調製 —

伊藤和男* 岡本徳雄* 戸田与志雄*

Application of New Ceramics Materials to Experiment for Student (1)
— Preparation of Zinc Ferrite Magnetic Material —

Kazuo Ito*, Norio Okamoto*, Yoshio Toda*

要 旨

著者らは、最近進歩の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てきた。ここでは、磁性材料の1つである亜鉛フェライトを取り上げ、教材化のためその簡便な調製法を検討した結果、著者らの工夫した簡便な装置を利用した湿式法により、副生成物のない亜鉛フェライトを調製することができた。さらに、IRスペクトルによる生成物の同定および方位磁石による磁化の確認などについても工夫を行った。また、実際に学生実験に適用し、学生の反応などについても調べた。その結果、学生の反応も良く、実験教材として十分有益であることがわかった。

キーワード ニューセラミックス フェライト磁性体 簡便な調製法 無機化学実験

1. はじめに

最近、新しいセラミックス材料（ニューセラミックス）が目ざされ、その進歩も著しい。ニューセラミックスは、独特のすばらしい特性を有するため、構造材料、電子材料、磁性材料などとして重要な役割を持っている。したがって、学生実験においても、ニューセラミックス材料の合成を教材に取り入れることが必要となってきた。

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始め、まず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、亜鉛を一部置換したマグネタイトのことで、軟磁性体材料として知られ、ニッケルやマンガンをさらに置換したものは、多くの電子機器などに利用されている。

亜鉛フェライトの調製法としては、神崎ら¹⁾や伊藤ら²⁾による水溶液からの調製法が知られている。しかし、このままで学生実験に適用するには反応条件が厳密すぎることで、反応装置が特殊で高価であることなどから問題が多い。そこで、著者らは学生実験に適用できるよう、容易に入手できる装置を用いた簡便な調製法を考案し、

亜鉛フェライトがうまく調製できるかどうかを検討した。

ところで、本校では無機化学実験として、純鉄を出発物質とする一連の鉄化合物の調製を行なっている。図1に示したように、純鉄より硫酸第一鉄を調製し、鉄アンモニウムミョウバン、さらにトリス（オキサラト）鉄（Ⅲ）酸カリウムを調製し青写真に應用している。また硫酸第一鉄より酸化第二鉄、俗に言うベンガラ顔料を調製しその分析も行なっている。

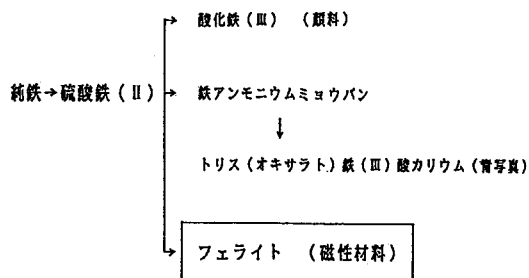


図1 純鉄を出発物質とする鉄化合物の調製

平成元年4月10日受理

*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

このように自分で調製した化合物が次の調製に用いられるので、学生が各化合物の関連性を体験的に理解することができ教育効果が高い。そこで、その系列にそって鉄化合物である亜鉛フェライトを選択し、教材化の検討を行なった。

2. 調製実験

調製法は空気酸化による湿式法を用いた。反応は図2に示したような簡単な装置を組み立てて行なった。

また実験を簡便化するため次のような条件を与えて調製を試みた。

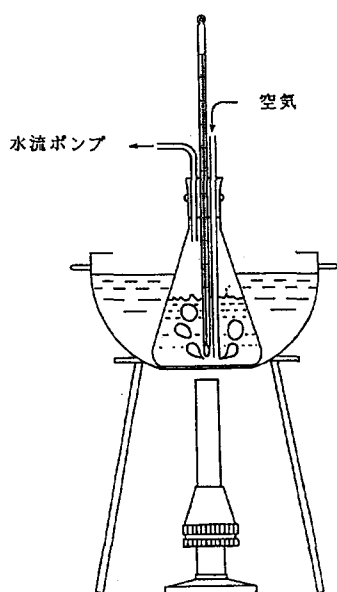


図2 反応装置

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4.5 g		
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5 g	NaOH	1.5 g
H_2O	100 ml	H_2O	50 ml

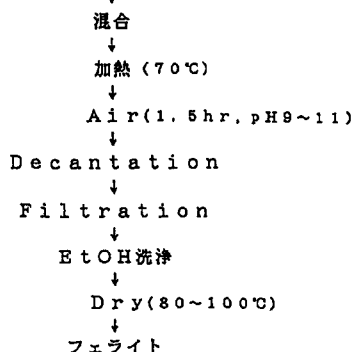


図3 フェライトの調製法

- (1) 試薬はすべて1級試薬を使用した。
- (2) pHの調整はpH試験紙を使用した。
(誤差 $\text{pH}10 \pm 1$)
- (3) 水温の調整はガスバーナーを手動で調整して行った。
(誤差 $70 \pm 5^\circ\text{C}$)

実験は図3に示したような手順で行った。出発物質として $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と ZnSO_4 を用いた。それぞれの試薬を 4.5 g および 0.5 g 秤量して蒸留水 100 ml に溶解し、250 ml の三角フラスコ中に用意する。このとき Zn(II) イオンと Fe(II) イオンの量はモル比で 1:10 である。また NaOH 1.5 g を蒸留水 50 ml に溶かし、これを 250 ml フラスコに入れ、全体量を 150 ml とした。このときの pH は 9~11 になる。次にこの三角フラスコを湯浴に入れ、湯浴の温度を上げて $70 \pm 5^\circ\text{C}$ に調整した。続いて水流ポンプを働かせ、三角フラスコ内に空気を送り込み空気酸化反応を開始した。

反応が進みはじめると、反応溶液の pH は低下してゆくのので、2N NaOH を時々少量ずつ加えて pH が 9~11 になるようにした。溶液の pH 測定は、フラスコ内の溶液を少量ガラス棒で採取し、pH 試験紙に滴下して行なった。反応が進行すると、反応溶液の色は深い緑色から黒色に変化してゆき、また pH の低下もわずかになってくる。そして反応開始から約 90 分後 pH の変化がほとんどなくなったところで反応を終了した。得られた黒色沈殿は、吸引ろ過し、蒸留水およびエタノールで洗浄した後、乾燥器で乾燥 (80°C) して生成物を得た。

3. 生成物の同定

上記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)、格子定数測定

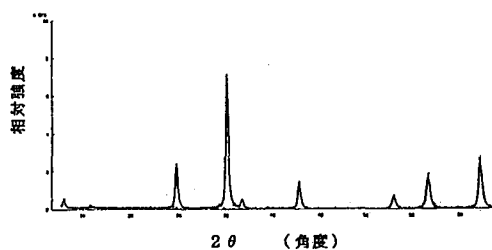


図4 フェライトの粉末X線回折

および電子顕微鏡観察により行なった。

化学分析は、全鉄量と亜鉛量を測定した。全鉄は、ニクロム酸カリウムを用いた酸化還元滴定によって行なった。亜鉛の分析はEDTAキレート滴定により行なった。その結果生成物の化学組成は、 $Zn_{0.28}Fe_{2.72}O_{4.00}$ となり、亜鉛をモル比で全鉄の $\frac{1}{10}$ 含む、化学量論的な亜鉛置換マグネタイト（亜鉛フェライト）の組成に一致した。

また粉末X線回折は、Cu K α 線を用い測定した。その結果を図4に示す。2 θ が45°付近、81°付近などの強いピークをはじめ、すべてのピークが立方晶のスピネル型フェライトの回折ピーク³⁾に一致した。ただし、よく調べると、2 θ =22°付近にごくわずかな未定同のピークがみ

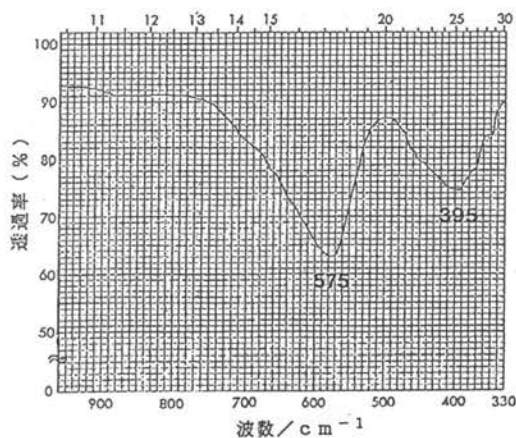


図5 フェライトの赤外線吸収スペクトル

られる。これはおそらく、ごく微量の α -FeOOH⁴⁾によるものであろう。

生成物のIRスペクトルは図5に示した。測定はKBr錠剤法により行なった。スペクトルには、575 cm⁻¹と395 cm⁻¹付近にスピネル型フェライトの特徴的な2つの吸収⁵⁾がみられ、その他の鉄および亜鉛の酸化物による吸収ピークはみとめられなかった。以上の結果は、生成物がスピネル型構造をもつ、亜鉛フェライトであることを示している。

また、Zn(II)イオンがスピネル構造中に置換されていることを確認するため、生成物の格子定数を測定した。その結果、格子定数 a=0.8410 nm となり、マグネタイトの格子定数 a = 0.8397 nm³⁾と比較して大きくなっており、イオン半径の大きいZn(II)イオン(r=0.89nm⁶⁾)がFe(II)イオン(r=0.75nm⁶⁾)と確かに置換しているといえる。

次に生成物の透過型電子顕微鏡による観察を行なった。その写真を図6に示した。写真には立方体状のフェライト粒子がみられ、平均稜長を求めると50 nmとなる。またわずかに、 α -FeOOHとみられる針状粒子がみられる。

以上の結果をまとめると、前述の簡便な合成法により得られた生成物は、スピネル構造をもつ、化学量論的組成の亜鉛フェライトであることが確認された。

4. 学生実験への適用

上記の調製実験および同定結果を踏え、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。

フェライト磁性体の調製

- (1) 硫酸第一鉄 4.5 g と硫酸亜鉛 0.5 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、アスピレーター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ーにより空気酸化する。
- (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 8 以上であれば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

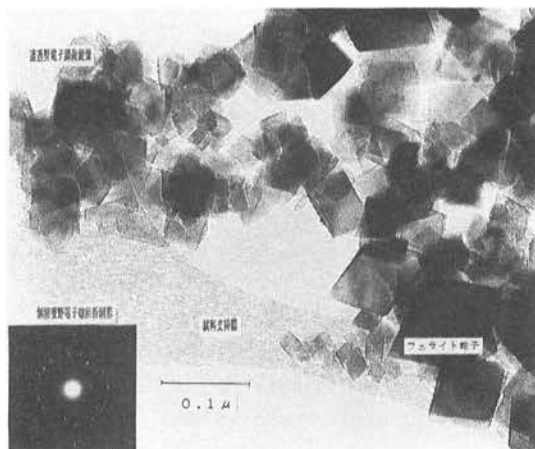


図6 フェライトの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像

内容物を入れ反応を停止させる。

- (7) デカンテーションにより沈澱をよく洗浄し、吸引ろ過し、少量のアルコールで洗浄する。
- (8) 沈澱を乾燥した後、IR スペクトルにより生成物を確認する。
- (9) IR の測定は簡易 KBr 錠剤法⁷⁾で行なう。試料と過剰量の KBr をメノウ乳ばち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/cm² 約1分)。透明になったら IR 測定を行なう。
- (10) 得られたフェライト微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、着磁器で着磁し棒磁石にする。磁化の確認を方位磁石により行なう。

4-1 実施結果

本学3年の無機化学実験に適用した結果、すべての学生が良好なフェライト磁性体の調製を行なうことができた。

図7は、学生が調製したフェライト磁性体の赤外線吸収スペクトルである。○印を示した強い吸収は磁性体の特徴的なピークで、これよりフェライト磁性体が生成していることが明瞭に確認された。また数人の学生が調製した試料では、副生成物による弱いピーク(△印)が認められたが、その量はごくわずかで問題はなかった。

さらに、得られたフェライト微粒子を加工、着磁し、得られた棒磁石を方位磁石の針に近づけると、よく反応した。棒磁石の方向により反発したり、引き合ったりすることにより、N極、S極の存在を視覚的に確認することができた。

4-2 学生の反応

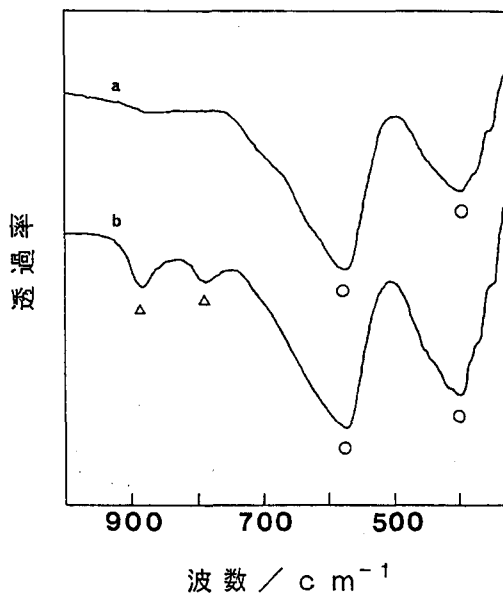
アンケートおよび感想文をレポートの一部として提出させた。その中から、おもなものを抜粋して以下に示す。(アンケートの結果)

(1) 興味を持った点

- IRにより生成物を確認するということです。なぜなら、今までは自分が実験し、得た生成物が具体的にどのような成分からなっているのか、自分自身で確認することはできませんでしたが、今回は IRにより、それを明確に確認することができたからです。
- 今まで、磁石が磁力をもつ理由や、何でできているのかということを知らなかったけれど、だいたい分かったことです。
- ほんの90分ほどで磁性をもった物質ができた点。

(2) 難しいと感じた点

- プレスして錠剤をつくるころ。
- pHを9から11に保つところ。
- pH 万能試験紙を用い、すばやく pHを確認する点。
- 70°Cに保ちながら急いで pHを調べた点。



- : フェライト磁性体のピーク
- △ : 副生成物によるピーク
- a : 副生成物がないきわめてよい試料
- b : 副生成物がわずかに存在する試料

図7 学生が調製したフェライトの赤外線吸収スペクトル

- pHを調べるときに、はじめの方で2, 3分毎にすばやく調べる点
- デカンテーションでうわずみだけを取り除くところ。

(3) 提言

- IRの使用の待ち時間が長いので、IR装置をあと1台増やして欲しい。
 - デカンテーションにより沈殿を洗浄するのに、とても時間がかかるので、磁石をビーカーの下に置き、この操作を早く終わるようにした方がよい。
- (全体の感想)
- 楽しかった。でも、温度を保つのがとても大変だった。IRで確認しているのが一番楽しかった。
 - 今回の実験は今までと少し違っておもしろかったけど、手間もかかった。できあがったフェライト粉末が茶色っぽいので心配だったが、IRで良い結果がでたのでホットした。
 - 今回の実験は簡単でしたが、いろいろな新しい器具を使ったので今までにない興味を持ちました。特にIRには非常に興味を持ちました。しかし、少し時間がかかったので残念に思います。
 - 磁石ができるのはおもしろいと思った。
 - 磁性体やマグネタイトについて調べてみてとても勉強になりました。

アンケートおよび感想文より本実験の特徴をまとめてみると次のようになる。

- (1) 実験の簡便さ。水溶液から合成できるので、実験に使う器具は通常の無機化学実験で使っている器具が使える、操作も化学実験の基本的な操作なので容易である。ただ、pHや温度の調整は初めてなので、学生は難しく感じたようだ。
- (2) 磁石ができること。磁石は子供の頃から親しまれて、応用範囲がきわめて広く、日常用品の中にも、また先端のハイテク機器にも利用されているが、以外に知られていないことが多い。本実験により、磁石や磁性材料について、学生に関心を持たせることができた。
- (3) 生成物の確認。赤外分光光度計(IR)により生成物の確認を行なったが、この操作に興味を持った学生が多かった。IRについては、学生はまだ余りわかっていないが、それでも簡単に生成物や副生成物が確認できるので、実験の一部として大切である。特に、IRスペクトルより磁性体の構造が確認でき、磁性と構造

との関係について良く理解させることができた。

5. まとめ

ニューセラミックス材料の1つである亜鉛フェライト磁性体の合成を、実験教材とするための検討を行なった。その結果、きわめて簡便な方法により、純度の高い亜鉛フェライト磁性体を合成できることがわかった。また、同定には簡易法による赤外線吸収スペクトル法を用い、磁化の確認には方位磁石を使用することにより、実験教材として利用しやすいことがわかった。

実際に本学3年次の無機化学実験に適用したところ、学生にも良好なフェライト磁性体が調製できることが確かめられた。また学生の反応も良く、教材として十分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、フェライト磁性体の合成が、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ます。

最後に、X線回折測定をしていただきました大阪大学産業科学研究所、金丸研究室の方々に深く感謝いたします。また電子顕微鏡写真を撮っていただいた、本学一般教養科講師、一色俊之氏に深く感謝いたします。

(1988年9月、日本化学会第57秋季年会 於東北大学にて一部発表)

参 考 文 献

- (1) T. Kanzaki, J. Nakajima, Y. Tamaura, and T. Katsura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 135 (1981)
- (2) K. Ito, Y. Tamaura, and T. Katsura, *J. Chem. Soc., Dalton*, **1983**, 987
- (3) Xray Data Card, 19-629 (JCPDS)
- (4) Xray Data Card, 17-536 (JCPDS)
- (5) R. D. Waldron, *Phys. Rev.*, **99**, 1727 (1955)
- (6) R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta. Crystallogr.*, **B25**, 925 (1969)
- (7) 齊藤泰一, 渡辺 悟, *化学と工業* **34** (9) 158 (1981)