

抽出電解法によるストロンチウムフェライトの合成と物性

愛 甲 博 美*・大 盛 候 裕*

The physical property and synthesis of strontium-ferrite
by extractive electrolysis.

Hiromi Aiko, Koyu OMORI

昭和49年9月30日受理

1. 緒 言

最近、ストロンチウムフェライトに関する報告が種々なされているが^{1),2)}、著者らはイソブチルアルコール、イソアミルアルコール等の疎水性有機溶媒と金属塩水溶液とを接触させ、抽出的に電解し、金属の水酸化物が直接固体として得られることを報告している^{3)~5)}。本報告ではイソブチルアルコールと鉄塩とストロンチウム塩混合水溶液とを接触させ、電解し、ストロンチウムフェライトを合成した結果についてである。

2. 実 験

2・1 装置

電源は菊水電子製 PAC110—1 型であった。電解セルは図1に示すようなセパラブルフラスコ

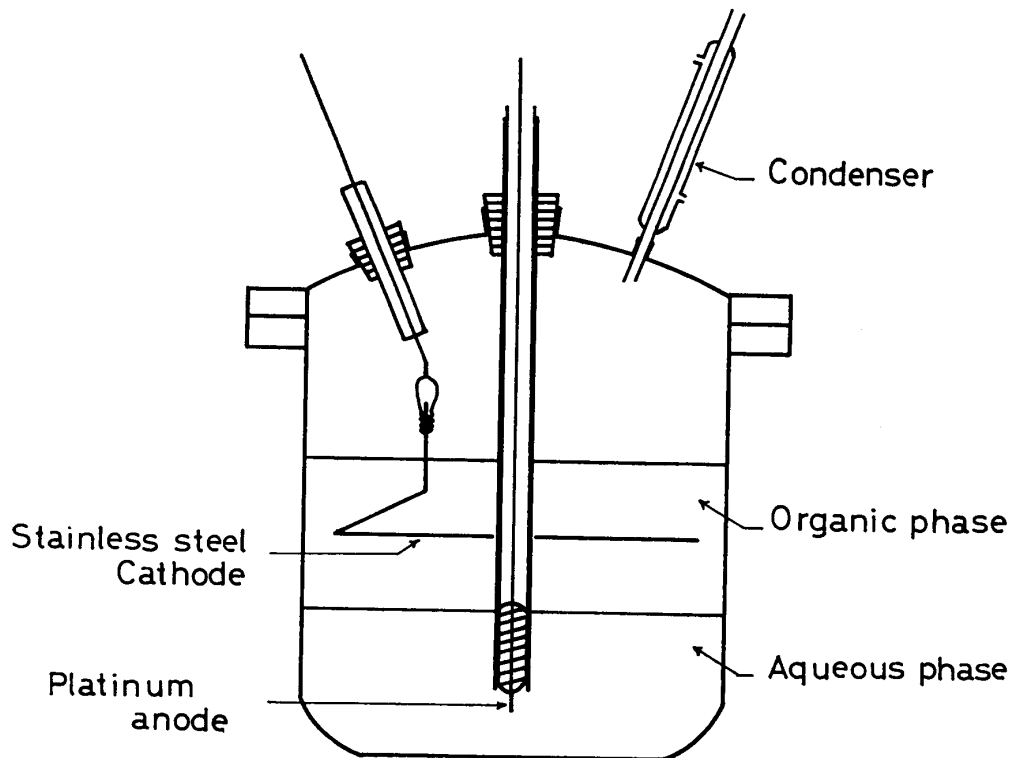


Fig.1. Cell Diagram

* 化学科

を用い、陰極は $\phi 7\text{ cm}$ の 18/8 ステンレス板で、陽極は $\phi 1\text{ mm}$ 、長さ 1 cm の白金線である。陽極のまわりにはさらに太めのガラス管でおおい、陽極で発生したガスが陰極で発生したガスと混ることなく、直接外に排気されるよう工夫した。さらに上部の冷却コンデンサーは電解で発生する熱で有機溶媒が気化し、減少するのを防ぐためのものである。

2・2 実験

2・2・1 電解

鉄塩とストロンチウム塩の混合水溶液とイソブチルアルコールとを分液ロートに入れ、シェイクキングした後、電解セルに入れ、所定の電流で電解をおこなった。なおこの場合、陰極と液-液界面間との距離が 1 cm となるよう注意した。また下相の水溶液相をマグネティックスターラーで攪拌し、冷却しながら電解した。

2・2・2 鉄(III)、ストロンチウム(II)の定量

鉄(III)はサリチル酸(固形)を指示薬とし、 $\text{pH}=3$ でキレート滴定により定量した⁶⁾。ストロンチウム(II)はトリエタノールアミン(20%)で鉄(III)をマスクし、 θ -クレゾールフタレインコンプレキソンを指示薬とし、濃アンモニア水で $\text{pH}=11$ にした後、50%メタノールを添加し、キレート滴定により定量した⁷⁾。

Table. 1. Effect of Sr^{2+} concentration

Aq. soln. (*Fe/Sr)	Current (mA)	Condition	Deposit (Fe/Sr)
0.5	100	Cooling	5.0
1.0	"	"	8.2
2.0	"	"	12.2
2.5	"	"	12.0
10.0	"	"	35.0
100.0	"	"	159.0

3. 結果と考察

3・1 ストロンチウム塩濃度の影響

鉄塩濃度を一定にし、ストロンチウム塩濃度を変化させ、電解をおこなった。その結果を表1に示した。

表1から明らかのようにストロンチ

ウム塩濃度が減少するにつれ、電着物の組成比は増加することを示している。また目的とする1-6フェライト($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)はストロンチウム塩濃度が0.4Mの場合が最も多く析出しているのではないかと思われる。

3・2 時間と析出物中の鉄(III)とストロンチウム(II)の比

表1の電解条件を用いて、時間と電着物のモル比との関係を図2に示した。電解セル内を約 10°C で冷却しながら攪拌した場合と攪拌せずに室温で電解した場合を比較すると、後者はモル比が一定せず、前者はモル比がほぼ一定で、終始ストロンチウム対鉄の比が1対6の組成のものが電着することがわかる。また図3は時間と電着量との関係を示している。冷却しながら攪拌し、電解をおこなうと、電着量が多いが、電解時間の経過につれて電着量が減少する傾向にある。一方電着量の少ない室温で電解した場合、電着量は徐々に増加する傾向にあることを示している。これらの結果から判断して、冷却攪拌しながら電解した場合が電着量も多く、組成も一定しているため、この条件で電着させた物質について種々の処理をおこない、物性を検討した。

* FeCl_3 Mconst.

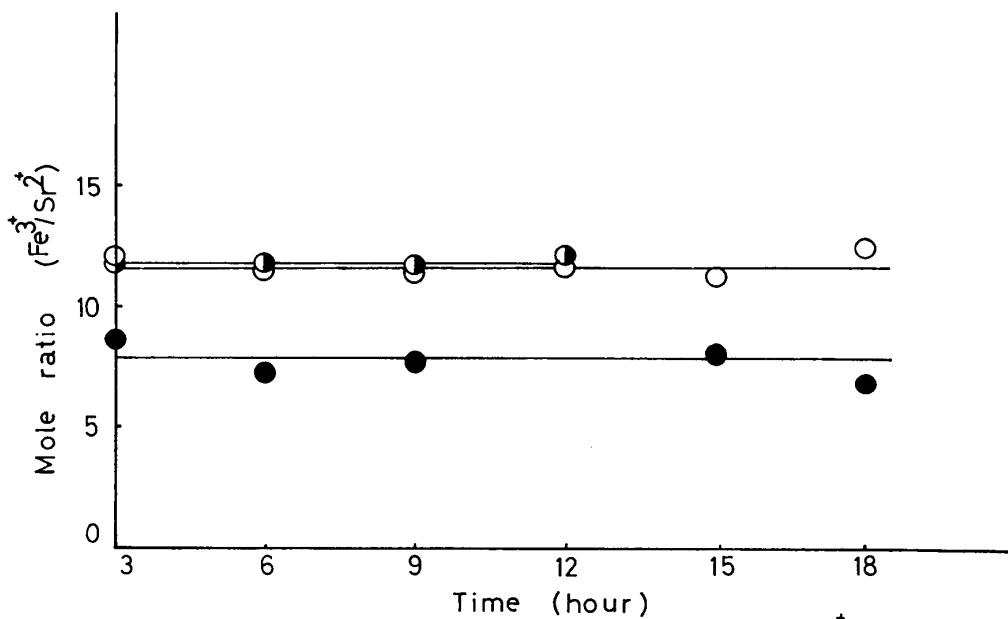


Fig. 2. Relation between time and the ratio ($\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$)

○—○ Cooling ◐—◐ Mixing ●—● Room temp.

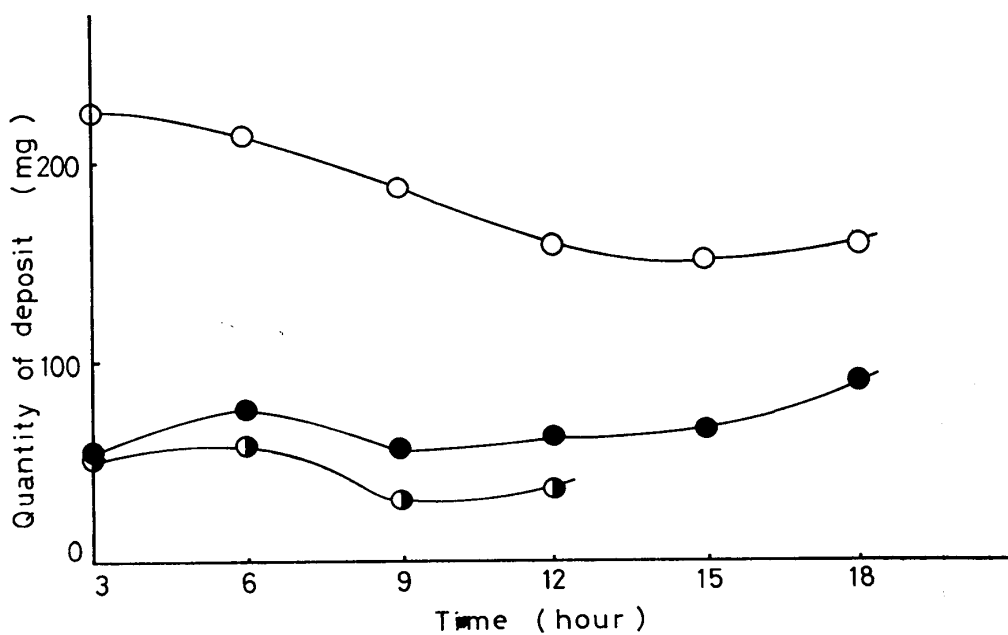


Fig. 3. Relation between Time and quantity of deposit

○—○ Cooling ◐—◐ Mixing ●—● Room temp.

3.3 温度と減少量

電解生成物と α -酸化鉄と炭酸ストロンチウムを6対1に混合した粉末をアルミナルツボに入れ、 100°C ずつ温度を上昇させた場合の温度と減少量との関係を図4に示した。混合物はあらかじめ、 400°C で熱処理しておいたため、 600°C 付近まで重量減少がみられず、 800°C 付近で急な

減少がみられた。これは800°C付近で炭酸塩が分解するためと思われる。また電解生成物は徐々に脱水が起り、900°C付近からほぼ恒量に達していることがわかる。

3・4 処理温度と飽和磁気量 (σ_s)

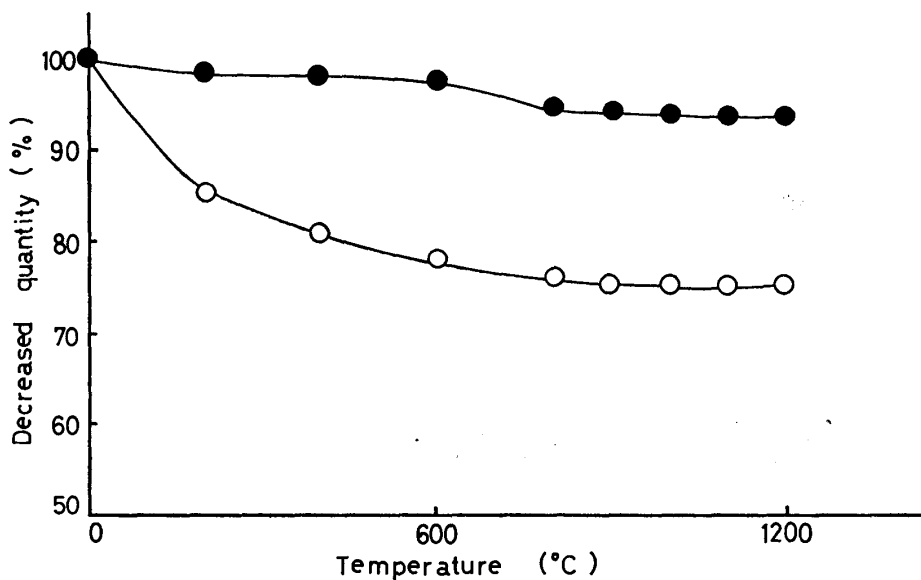


Fig. 4. Relation between settled temperature and decreased quantity

○—○ E.E. Product ●—● Fe₂O₃, SrCO₃ Mixture

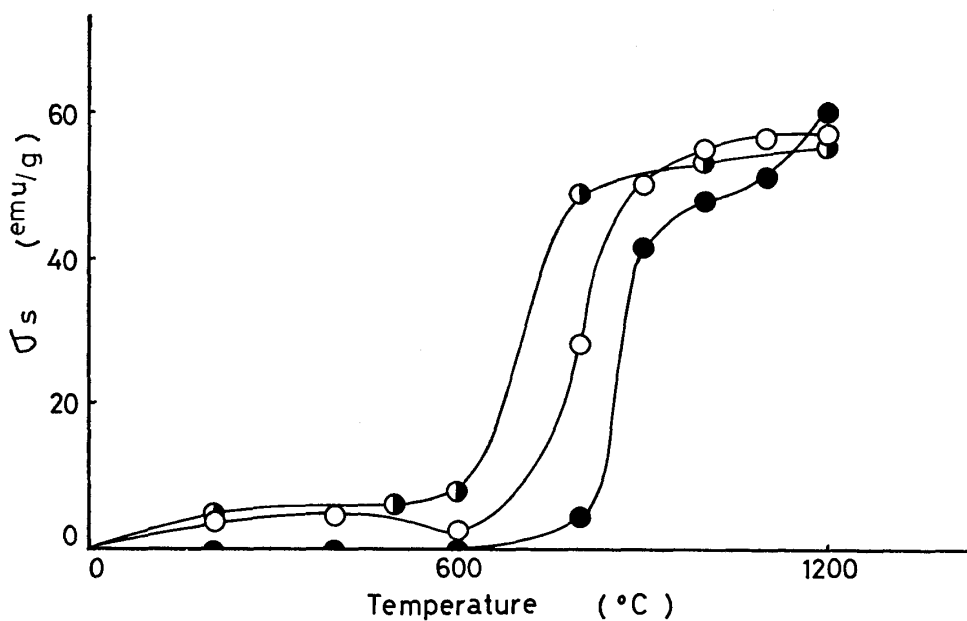


Fig. 5. Relation between settled temperature and σ_s

○—○ E.E. Product (Sr) ●—● Fe₂O₃, SrCO₃ Mixture
 ●—● E.E. Product (Ba)

電解生成物と α -酸化鉄、炭酸ストロンチウム混合物の処理温度と飽和磁気量との関係を図5

に示した。混合物は 600°C 付近まで磁性がなく、800°C 付近から急激に磁性が現われた。電解生成物は低い温度でも磁性を示し、600°C 付近から急激に磁性が強くなることを示している。低い温度で磁性があるのは γ -酸化鉄が混在しているためと思われる。また、1200°C 焼結の電解生成物は混合物焼結体の σ_s 値とほぼ一致している。このことより、電解生成物もこの温度では完全にフェライト化していると思われる。

そこで、1200°C 焼結の電解生成物の X 線回折パターンを図 6 に示した。 2θ がそれぞれ 38.5, 39.3, 41.1, 43.4, 47.3, 51.6, 54.3 にピークが現われ、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の X 線回折パターンとほぼ一致している。このことより、この焼結体は $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、すなわちストロンチウムフェライトと思われる。

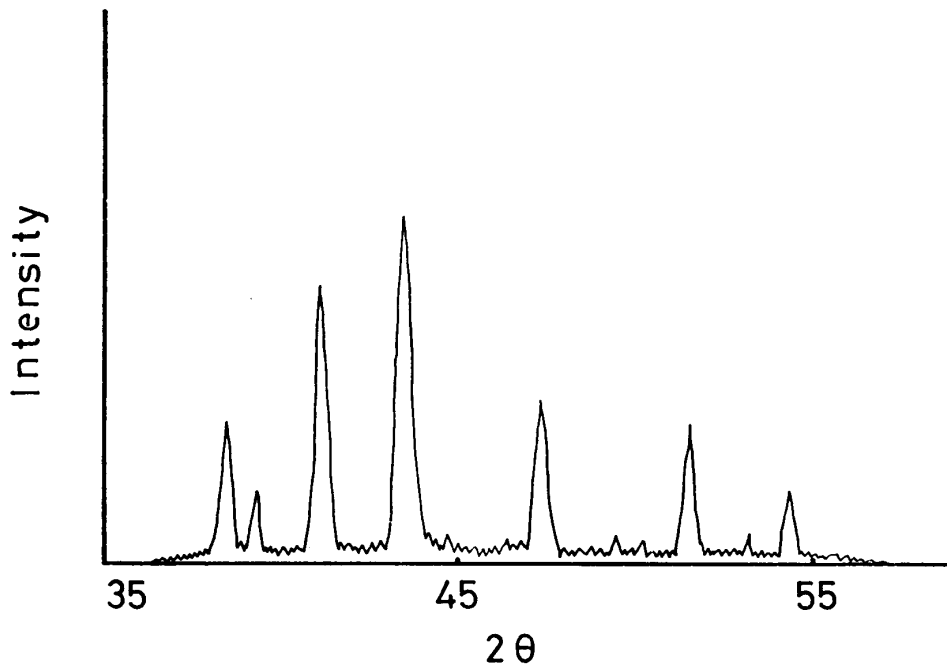


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of product

3・5 種々の磁性体の物性

種々の磁性体の物性を表 2 に示した。表 2 から明らかなように、電解生成物の 1200°C 焼結体の σ_s 値は 57.7, キュリー温度 T_c 値は 445°C, $\text{Fe}/\text{Sr}=9$ の 1200°C 焼結体の σ_s 値は 43.3, T_c 値は 390°C である。後者の σ_s 値, T_c 値が低いのは鉄とストロンチウムの比が関係していると思われる。また、

Table. 2. Magnetic property of product

	$\sigma_s(\text{emu/g})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	Fe/Sr	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
E. E. P.	57.7	445	12/1	1200
Mixture	60.1	450	12/1	1200
Ref. value	69.1	463	12/1	1200
E. E. P.	43.3	390	9/1	1200
P. P. T.	39.0	380	9/1	1200
E. E. P. ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$)	56.0	430	13/1	1200

1200°C 焼結の混合物は σ_s 値が 60.1, Tc 値が 450°C とほぼ文献値^{8),9)} と一致している。疑似湿式法 (PPT), すなわち塩化ストロンチウムと塩化第二鉄水溶液混合物に炭酸ナトリウム水溶液を加えて得た沈殿物を同様に 1200°C で処理したものの σ_s 値, Tc 値は電解生成物より低い。

4. 総 括

以上, 鉄塩とストロンチウム塩混合水溶液とイソブチルアルコールを接触させ, 抽出電解し, 得られた電解生成物の物性を測定した結果である。次のことが明らかになった。

(1) 電解セル内温度を上げず, 水溶液相をたえず攪拌しながら電解すると, 均一組成のものが比較的多量に得られた。

(2) 抽出電解法では, 炭酸ナトリウムによる沈殿法より σ_s 値, Tc とも高いのが得られた。

Reference

- (1) F. Conti, C. M. Maggi, J. Appl. Phys., 39 2039 (1968)
- (2) Guenther Heimke, Z. Angew. Phys., 17, 181 (1964)
- (3) 重富康正: 岡山理科大学紀要 9, 89, (1973)
- (4) 重富康正, 鳥居友春: 電気化学協会講演要旨集 39, c-21 (1972)
- (5) 重富康正, 竹園義博: 電気化学協会講演要旨集 39, c-23 (1972)
- (6) 上野景平: “キレート滴定法”, 213 (1960)
- (7) 上野景平: “キレート滴定法”, 253 (1960)
- (8) F. E. Luborsky, J. Appl. Phys., 37, 1091 (1966)
- (9) A. Cocharde, J. Appl. Phys., 37, 1112 (1966)