

イソブチルアルコールを用いた抽出電解法による 磁性酸化鉄の合成と物性

愛 甲 博 美, 戸 田 文 康

昭和50年9月16日受理

1. 緒 言

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 等の磁性酸化鉄の合成法は古くから知られ、2, 3の成書, および報告にもみられる。¹⁻³⁾ 著者らは金属塩水溶液と疎水性有機溶媒を接触させ, 陰極を有機相に, 陽極を水相に挿入し, 溶媒抽出をおこないながら電解する法について検討^{4) 5)} している。このような電解では, 水相と有機相の間に界面が存在するため簡単なセルで隔膜効果が得られる。また電解で生成した水素によって, $\text{Fe}(\text{III})$ を $\text{Fe}(\text{II})$ に還元すると共に生成した水酸イオンにより, 苛性アルカリを使用することなくマグネタイトを合成することができる。さらにこれを焙焼し, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とし磁性を検討した。それらの結果について報告する。

2. 実 験

2・1 電解

電解に使用した電源は菊水電子製 PAC-110-1 型直流安定電源で, 電解セルは3l-ビーカーを使用した。陽極は直径5mm, 長さ50mmの炭素棒で, 陰極は直径140mmの $1\frac{1}{8}$ ステンレス板を使用した。電解はビーカーに1M-塩化第二鉄水溶液500mlを入れ, 陽極を浸し, 次にイソブチルアルコール500mlを入れ, 陰極を界面より10mm上の有機相に固定し, 室温で電解した。

2・2 析出物の処理

析出物は水洗したのち, 窒素気流中400℃で3時間処理し, 次に空気中で280℃で2時間焙焼処理した。

2・3 鉄の定量

$\text{Fe}(\text{II})$ の定量は試料の一定量を窒素ガスを通しつつ, 濃塩酸にとかし, 0.1M-塩酸で希釈し, 1,10-フェナントロリンで発色させ比色定量をおこなった。全鉄は試料溶液にヒドロキシルアミンを加え, $\text{Fe}(\text{III})$ を $\text{Fe}(\text{II})$ に還元し, 同様に定量した。

2・4 磁気測定, X線測定

飽和磁気量 σ_s は島津製 M-B 型磁気天秤を使用して測定した。また保磁力 H_c は横河電機製直流磁化特性自動記録装置を用い, 微粉末の試料を $4\phi \times 60\text{mm}$ のガラス管に充填し

て測定した。X線回析は理学電機X線装置を用いておこなった。

3. 結果と考察

水洗した析出物を空气中、および窒素気流中で100℃ずつ温度を上昇させ、重量変化曲線を作成した。その結果を図1に示す。窒素気流中では脱水による重量減少が徐々にあり、

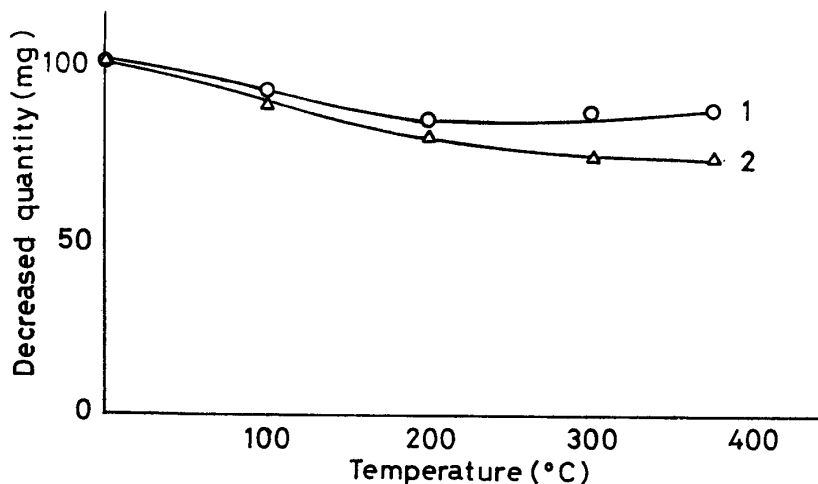


Fig. 1. Relation between temperature and decreased quantity.
1 In air 2 In N₂

300℃でほぼ恒量に達する。一方、空气中では200℃付近より徐々に重量増加がおり、300℃でほぼ恒量に達する。前者はX線回析パターンよりほぼ γ -Fe₂O₃であるのに対し、後者は赤色の混ざった褐色の粉体で、 α -Fe₂O₃と γ -Fe₂O₃の混合物であると思われる。表1に電流密度変化における生成物の組成と磁性を示した。各々の析出物は窒素気流中で

Table. 1 Effect of current density for quantity and property of deposits.

mA/cm ²	g	Fe(III)/Fe(II)	σ_s
1.36	0.0573	9.2	63.9
2.72	0.1051	13.3	71.2
4.08	0.1468	11.6	66.9
5.44	0.2520	13.1	69.0
6.80	0.3516	17.3	77.9

温度処理(400℃)したものである。表1から明らかなように飽和磁気量および組成がばらつくのは電解で発生する水素ガスにより電極表面が不均一になるためと思われる。一般には電流密度が高いほど磁性のよいものが得られ、効率もよい。また窒素気流中での処理物の全鉄含有パーセントは68~69パーセントであった。

図2に処理物のX線回析パターンを示した。図より電流密度の高い析出物ほどよりシャ

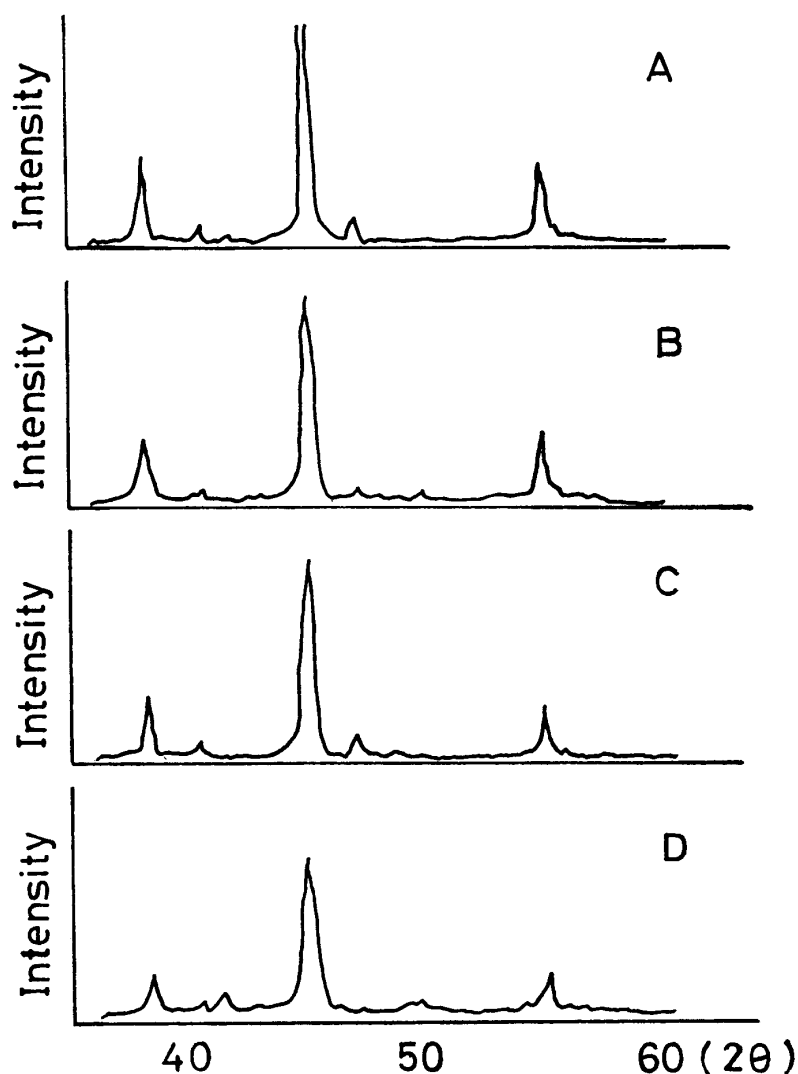


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of product.

A : 6.08 mA/cm², B : 4.08 mA/cm²

C : 1.36 mA/cm², D : γ -Fe₂O₃

ープなパターンを示している。また電流密度 6.08 mA/cm² の析出物の温度一飽和磁気曲線を作成した結果、キュリー温度は 500 °C で、600 °C 以上では磁性が消失していた。さらに市販四三酸化鉄(湿式法で合成)、および湿式法で合成した四三酸化鉄を同様に焙焼し、得られた磁性体の磁化特性曲線を図 3 に示した。沈殿法はモール氏塩と磁化鉄を 1 : 2 の比で混合し、窒素気流中でアンモニア水を加え中和沈殿させて合成した。抽出電解生成物の磁化特性曲線は、湿式法で合成されている市販四三酸化鉄焙焼体のそれに近い。

表 2 に得られた γ -Fe₂O₃ と市販 γ -Fe₂O₃ の組成、および磁性を示した。表より市販 γ -Fe₂O₃ は鉄の含有パーセントも理論値に近く、飽和磁気量、保磁力ともに優れていた。また塩化第二鉄水溶液について、白金、鉄板を陽極とする電解を試みたが、いずれも良質の磁性酸化鉄を得ることはできなかった。

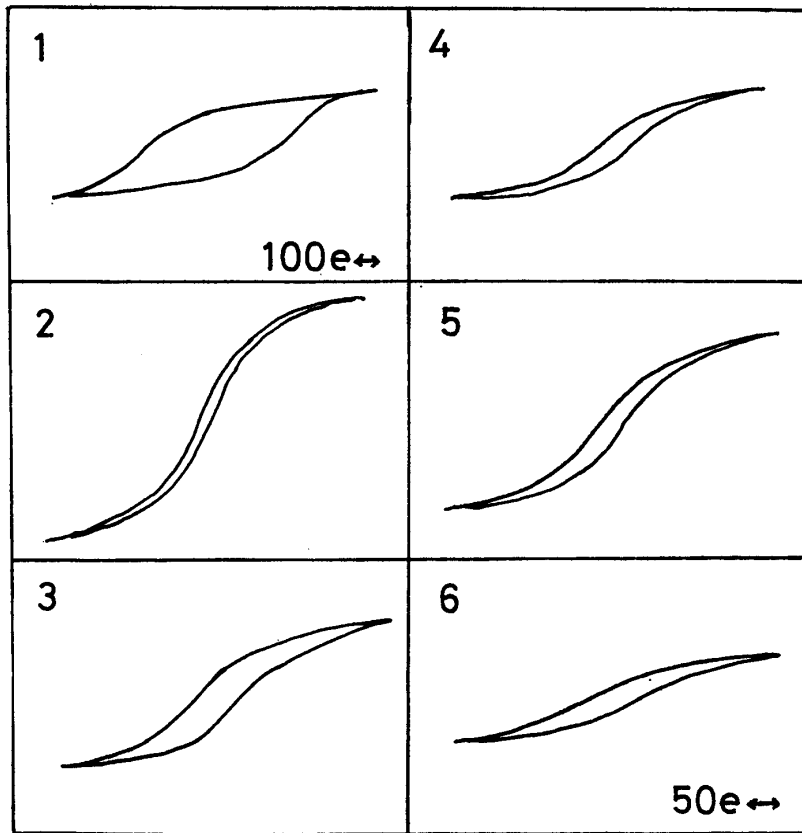


Fig. 3. Hysteresis curve.
 1: γ - Fe_2O_3 at market, 2: Precipitation,
 3: Fe_3O_4 , 4: FeCl_3 , 5: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,
 6: FeCl_3 -LiCl, applied magnetic field,
 1~5: 100e, 6: 50e

Table. 2 Properties of magnetic iron oxide.

	Fe(III) (%)	Hc	σ_s
γ - Fe_2O_3 at market	69.7	380	77.7
Precipitation*	68.8	25	73.2
Fe_3O_4 **	69.6	175	70.6
Product(I)***	67.6	108	69.5
Product(II)****	68.3	90	74.2

*: Precipitation of iron(II) and iron(III) by ammonia.

** : The product which Fe_3O_4 at market was treated at 300°C in air.

***: The product which was prepared by the extractive electrolysis of ferric chloride.

****: The product which was prepared by the extractive electrolysis of ferric nitrate.

4. 総 括

以上, 鉄塩水溶液とイソブチルアルコールとを接触させ, 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)高電流密度での電解生成物は低電流密度のそれより質，量ともに優れていた。
- (2)窒素気流中，400℃で処理し，さらに空气中300℃で処理した電解生成物はスピネル構造であった。
- (3)飽和磁気量は74.2 c.g.s.emu，保磁力は90e.であった。

謝 辞

本研究にあたり，種々御指導，御援助いただいた同和鋳業K.K.岡山研究室，山道吉和工学博士，同，渡辺泰夫氏，ならびにX線測定をしていただいた岡山工業試験場，岸二郎氏。また実験に御協力いただいた小谷恵子，久保和子両氏に深謝致します。

(日本化学会第30春季年会講演)

References

- 1) 粉体粉末冶金協会編：磁性材料，p. 66.
- 2) 現代工業化学講座18：無機合成化学Ⅱ，p. 146.
- 3) M. Kiyama, T. Akita, S. Shimizu, Y. Okuda, T. Takada : Bull. Chem. Soc. Japan : 45 (1972), 3422.
- 4) 重富，中倉，広谷：日本化学会第28春季年会講演予稿集Ⅱ(1973)，651.
- 5) 重富，愛甲，大盛，宮崎：第12回窯業基礎討論会講演要旨集(1974)，117.

Preparation of Magnetic Iron Oxide by Extractive Electrolysis Using Isobuthyl Alcohol.

Hiromi Aikoh, and Fumiyasu Toda

*Department of Chemistry, Okayama College of Science,
Okayama, Japan.*

The authors have investigated a new synthetic method by the electrolysis using hydrophobic solvent. This paper relates to the preparation and properties of iron oxides by the electrolysis using isobuthyl alcohol. Results obtained were as follows. (I) The product at high current density was superior to that at low current density in quality and in quantity. (II) The product which was treated at 400°C in nitrogen stream and at 300°C in air is revealed to be spinel structure by X-ray diffraction pattern. (III) The product showed that σ_s was 74.2 (c.g.s. emu) and coercive force was 90 oersted.