

(様式第5号)

XAFS 構造解析に基づく Cr イオンを固溶した Merwinite 化合物からの  
Cr(VI) 自発的生成機構の解明

Detecting Cr(VI) formation behavior in Cr-dispersed Merwinite compound based  
on local structure analysis by Cr K-edge XAFS measurement

鈴木賢紀<sup>1)</sup>、中野貴博<sup>1)</sup>、岡島敏浩<sup>2)</sup>、田中敏宏<sup>1)</sup>

Masanori Suzuki<sup>1)</sup>, Takahiro Nakano<sup>1)</sup>, Toshihiro Okajima<sup>2)</sup>, Toshihiro Tanaka<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>大阪大学、<sup>2)</sup>九州シンクロトロン光研究センター

<sup>1)</sup>Osaka University, <sup>2)</sup>Kyushu Synchrotron Light Research Center

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアルユースを除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Cr 含有スラグにおける Cr(VI)生成メカニズムの解明を目指した一連の研究において、本課題では Cr 含有スラグの構成相の一つである Merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) に注目した。空气中、高温状態で Cr イオンを同化合物へ固溶させた後に、熱履歴の異なる冷却条件を与えた固溶体試料を作製し、Cr K 吸収端 XAFS 分析を行うことによって、同化合物に固溶した Cr イオンの存在形態の調査を行った。本研究の結果、Merwinite 中の Cr イオンは概ね 3 価の状態であるが、一方で 6 価を含む高価数の Cr イオンが微量に存在し得ることを見出した。さらに、冷却途中の熱処理によって、Cr イオンの価数状態が変化する可能性を見出した。

(English) The authors have been studying local structure of Cr ion distributed in Merwinite compound, which is one of primary phases in Cr-containing slag. In this study, Cr(VI) formation behavior in Cr-dispersed Merwinite compound was analyzed, when Cr ion is first distributed into Merwinite compound at a high temperature in air atmosphere and second the compound is annealed during cooling process. Cr K-edge XANES of the synthesized Cr-containing Merwinite revealed the presence of high-valence Cr ions, although  $\text{Cr}^{3+}$  was concluded as a major chemical valence. In addition, the systematic change of Cr ion valence in Merwinite by annealing was observed.

## 2. 背景と目的

Cr含有鋼の製造工程から生成するCr含有スラグについては生態系に悪影響を及ぼす6価クロム（Cr(VI)）の溶出が懸念されており、同スラグを扱う際の環境安全性確保のために、スラグ中Cr(VI)の生成機構の解明が求められている。著者らはこれまでに、スラグ構成相の一つであるダイカルシウムシリケート（ $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ）へ、Crイオンが6価の状態でも固溶することを明らかにした。一方、Cr含有スラグに構成相として含まれ、ダイカルシウムシリケートに類似した母相構造を有するMerwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ) 化合物について、前年度の研究（課題番号：1510089S）では、空气中、1673Kの高温ではCrイオンは3価の状態でも固溶するが、1123Kの低温では6価の状態でも存在することを見出した。しかし、高温下でいったんMerwinite中に固溶したCrイオンが、その後の冷却過程において化合物の内部で酸化され、Cr(VI)を生じるかについては明らかでない。そこで本課題では、Merwinite化合物を母相として扱い、Crイオンを高温下で固溶させた後に、冷却中に様々な条件で熱処理を施した試料を作製し、Cr K吸収端XAFSによって、Cr含有Merwiniteに対する熱処理条件に伴うCrイオンの価数ならびに配位状態の変化を調査することを目的とした。

## 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

まず、母相であるMerwinite化合物の作製は次の手順によって行った。初めに、特級試薬のCaCO<sub>3</sub>を空气中、1223Kにて12h以上保持してCO<sub>2</sub>を除去し、CaO粉末を得た。次に、Merwiniteの化学量論組成に一致するように、CaO粉末と特級試薬のMgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>を混合、圧粉成型し、空气中、1773Kにて12h以上の熱処理および粉砕混合を3度繰り返すことによって、上記の母相化合物を作製した。次に、Merwinite母相に対して0.25 mass%の重量比でCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>特級試薬粉末を混合し、圧粉成型後、表1に示す種々の条件で熱処理を行い、熱履歴の異なるCr含有Merwinite固溶体試料を作製した。これらの試料に対して、19素子SSDを用いた蛍光法によってCr K吸収端XAFSの測定を行った。また、参照物質であるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaCrO<sub>4</sub>試薬については透過法によりXAFS測定を行った。測定用試料はφ10×5mmの圧粉成型体とし、密閉容器に入れて真空状態とした。

表1 Cr含有Merwinite試料の作製条件。

試料	熱処理条件 (雰囲気、温度、保持時間)
A	Merwinite+0.25 mass% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を空气中、1673K, 36h保持、その後空冷
B	Merwinite+0.25 mass% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を空气中、1673K, 36h保持→1123K, 48h保持→空冷
C	Merwinite+0.25 mass% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を空气中、1673K, 36h保持→1123K, 120h保持→空冷
D	Merwinite +0.25 mass% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を空气中、1673K, 36h保持→1023K, 48h保持→空冷

#### 4. 実験結果と考察

まず、Merwinite母相試料およびCr含有Merwinite試料に対してXRDによる相同定を行った結果、Merwinite母相試料に対してはMerwinite以外の結晶相の存在はなく、Merwiniteが単一相で存在することを確認した。また、Cr含有Merwinite試料については、昨年度の研究から、Cr添加濃度が0.5mass%以上の場合には母相の他にスピネル(MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)の生成が起こり易いことを見出しているが、本課題で作製した、Crを0.25mass%含む試料A~Dには、いずれもスピネルの存在はなく、その他のCr系化合物結晶の析出も認められなかった。したがって、母相中に添加したCr成分は全て母相中に固溶したと考えることができる。

図1には、表1に示す熱処理条件の異なる4種類のCr含有Merwinite試料に対するCr K吸収端XANESの測定結果を示す。いずれの試料も、空气中、1673KにおいてMerwinite化合物中にCr成分を固溶させた後に、冷却過程の途中で1123K以下の温度で熱処理を施したものであり、熱処理温度または保持時間の調整によって、Merwinite母相中に固溶させたCrイオンに対する酸化条件を変化させた。図1より、各Cr含有Merwinite試料に対する吸収端位置は、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対する吸収端位置と概ね対応することから、Merwiniteへ固溶したCrイオンはほぼ3価の状態であるとされる。ただし、これらの試料に対する吸収端以降のスペクトル形状は、MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>やCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対する形状のいずれとも異なるものであった。また、どのCr含有Merwinite試料にも吸収端の直前に特異な吸収ピークが存在し、これはCr(VI)を含有するCaCrO<sub>4</sub>にも見られるように、Crイオンが酸素4配位構造を取ることに起因するプレッジピークであると考えられる。酸素4配位構造を取ることができるのは4~6価のCrイオンに限られる<sup>り</sup>ことから、Merwinite試料中にはごく僅かであるが、4~6価の高い価数を持つCrイオンが存在している可能性が示された。さらに、熱処理条件によって、試料A→B→C→Dの順にプレッジピークの位置が高エネルギー側へ移動しており、高温下で同化合物に固溶したCrイオンの価数状態が、冷却途中の熱処理によって変化していることが示唆された。

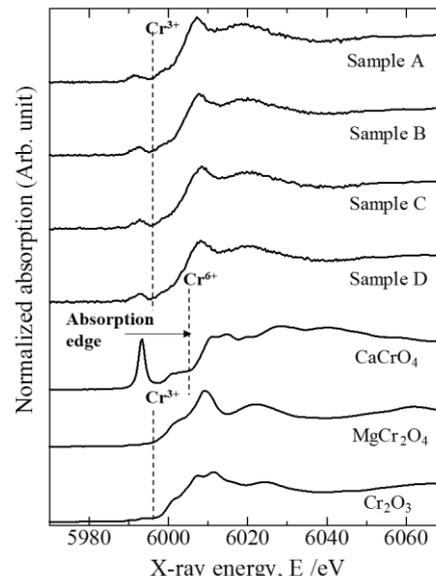


図1 Cr含有Merwinite試料に対するCr K吸収端XANESの測定結果。

#### 5. 今後の課題

第一に、Cr含有Merwinite試料に対して見出されたプレッジピークの形状を明瞭に捉えるためにXANES測定条件の改善を行う必要がある。第二に、Merwinite化合物中におけるCrイオン局所構造モデル導出のために、第一原理計算などを利用した構造解析が今後必要と考えられる。

#### 6. 参考文献

1) R.D.Shannon, *Acta. Cryst.*, **A32** (1976), pp.751-767.

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

・ M. Suzuki, N. Umesaki, T. Okajima and T. Tanaka: "Formation and Local Structure Analysis of High-Valence Chromium Ion in Dicalcium Silicate", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 99 (2016), 3151-3158.

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

六価クロム、Merwinite、Melilite、XAFS (X線吸収微細構造)

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2017年 12月)