

(様式第5号)

ヘマタイト結晶上で生成したスコロダイト前駆体の構造解析 Structural Analysis for Scorodite Crystal Precursor Formed on Hematite Crystal Surface

飯塚 淳, 篠田 弘造, 柴田 悦郎
Atsushi IIZUKA, Kozo SHINODA, and Etsuro SHIBATA

東北大学 多元物質科学研究所
Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM)
Tohoku University

- ※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）

Fe K 吸収端 XANES 測定による hematite タブレット平滑表面上に形成したゲル状前駆体内の Fe の化学状態（酸化数 2 価 or 3 価）分析および Fe 原子周囲の局所環境構造解析を行った。その結果、hematite から供給される Fe(III)が直接ヒ酸イオンと scorodite を形成するのではなく、水溶液中に溶存した Fe(II)が関与して前駆体を形成した後に scorodite へと構造変化する経路を辿ることがわかった。タブレット試料の転換電子収量モードによる表面敏感 XAS 測定を試みたが、前駆体の hematite 表面への被覆が十分ではなかったためその化学状態および局所構造に関する情報を得ることはできなかったが、粉末 hematite を用いた試料の透過モードおよび転換電子収量モードを用いた XAS 測定結果から、粉末 hematite 表面に形成した前駆体および最終生成物の表面からの深さに依存する構造の違いを観測することができた。これらの結果は本反応プロセスを理解する上で重要な知見である。

(English)

The chemical state and local environmental structure of Fe in the precursor material precipitated initially on the surface of hematite tablet in the aqueous ferrous solution and the final product obtained after enough reaction time were investigated by the X-ray absorption spectroscopy at Fe K absorption edge. From the results, it was indicated that the precursor material includes ferrous ion Fe(II), and the chemical state of Fe is different between the surface and inside of the productive materials. This information about the chemical state and local structure is very important to understand the reaction mechanism of stabilization and separation of arsenic from the water environments.

2. 背景と目的

銅等の非鉄製錬工程で生じる残渣中のヒ素 (As) の分離と回収のため、化学的に安定な scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 生成による固定化が検討されている。近年、Fe(II)水溶液を用いた scorodite 生成プロセスが開発された。そこでは、適度な Fe 酸化による Fe(III)供給量の制御が重要である。現在、さらに Fe(III)の供給源を固体である hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 粉末とする新規 scorodite 生成手法が検討されている。このプロセスにおいては hematite 表面でのゲル状前駆体の形成後 scorodite 結晶が生成すると考

えられるが、その反応機構は複雑であり、詳細は不明である。本実験では、scorodite 結晶生成メカニズム解明につながる知見を得ることを目的とし、Fe K 吸収端 XANES 測定による hematite タブレット平滑表面に形成したゲル状前駆体内の Fe の化学状態（酸化数 2 価 or 3 価）分析を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

hematite粒子のディスク状焼結体タブレットの平滑表面上でscorodite合成を行い、反応初期段階のゲル状前駆体が生成した試料及び長時間反応させ最終的にscorodite結晶を生成させた試料、そして比較のためのブランクhematiteタブレット試料の計3種類を準備した。hematiteタブレット表面を覆うゲル状前駆体の厚さは約100 nm程度、最終生成物であるscorodite結晶の粒径は最大30 μm程度である。ゲル状前駆体は真空下では変質する恐れがあるため、大気圧下での分析を行う必要があり、また、ゲル状前駆体の厚みが小さいことから表面敏感な測定手法が必要となる。そこで、転換電子収量(CEY)モードでのXAS測定を行った。図1に測定の模式図を示す。

一方、比較のために粉末試料についても分析を行った。粉末試料については、転換電子収量(CEY) XAFS及び透過法による測定を行った。粉末試料は、合成時間を短く設定し、ヘマタイト粉末上にゲル状前駆体を生成させた試料を1種、合成時間を長く取り、ヘマタイト粉末上にスコロダイト結晶を生成させた試料を1種、ブランクのヘマタイト粉末1種の計3種とする。転換電子収量(CEY) XAFS測定用には、試料を微粉碎して導電性素地の上に均一に散布した試料を準備した。また、透過法用には、微粉碎した試料をBNと混合しタブレット化した試料を準備した。

以上の試料に対し、Fe K 吸収端XANES測定による鉄の化学状態（酸化数2価 or 3価）分析を行った。

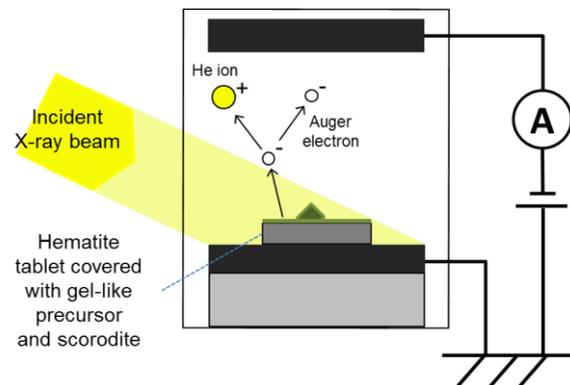


図1. 転換電子収量 XAFS によるヘマタイト表面のゲル状前駆体の鉄の化学状態分析の模式図

4. 実験結果と考察

まず、粉末試料に対する測定結果について考える。図2に、Fe K 規格化 XANES スペクトルを示す。透過法で測定した結果をみると、前駆体試料の Fe K 吸収端位置は Fe(III)酸化物の hematite や scorodite よりも低エネルギー側にあり、一部 Fe(II)を含むと考えられる。（前駆体中に Fe(II)が一部含まれることは、参考文献中のガス酸化によるスコロダイト合成の際の前駆体の分析結果と一致している。）これが長時間の反応時間後に得られる最終生成物では高エネルギー側にシフトし、Fe(III)が相対的に増加したことを示している。結晶性 scorodite の標準試料のスペクトルと一致していないが、前駆体と比べるとより近くなっているように見える。そこで、最終生成物が残留前駆体と scorodite の混合物であると仮定し、前駆体と scorodite の実測スペクトルを使って形状の再現を試みた。すると、43%の前駆体と 57%の scorodite との混合物（図2(a)中 Calculated）と考えればよい一致が得られることがわかった。前駆体試料中、もしかすると最終生成物試料においても、hematite が一部含まれていると考えられ、その含有量は異なる可能性があり、本来であれば hematite, scorodite および前駆体の三元系として取り扱うべきであろうが、最終生成物においても一部は反応が完了していない前駆体の残留物が含まれることは確かであるといえる。一方、同じ試料の転換電子収量モードでの測定結果をみると、透過スペクトルと形状が異なっていることがわかる。前駆体試料のスペクトルは透過モードの結果とほぼ一致するが、最終生成物のスペクトルはむしろ前駆体からほとんど変化していないように見える。この結果を踏まえつつ同じ粉末試料について得られた Fe K EXAFS スペクトルの Fourier 変換より求めた動径構造関数 RSF をみってみる（図3）。透過測定スペクトルから得られた RSF は、Fe 原子周囲の局所環境構造について前駆体試料と最終生成物試料とのあいだに、hematite が混在した非晶質に近い構造および scorodite に近い構造をそれぞれ示している。これに対して転換電子収量測定から得られた RSF は、この測定モードが表面敏感であることが影響し長距離相関がやや弱まっているものの、基本的に透過測定で得られた結果とほぼ同じ局所環境構造を示している。これは XANES 測定結果と矛盾するように見えるが、光電子のもつエネルギーが相対的に低く、試料表面からの脱出深さが小さい XANES 領域から得られる情報は、EXAFS 領域と比べてより表面敏感となっていることが影響しているかもしれない。それでも観測深さの差は吸収端近傍の XANES 領域とそれより高エネルギーの EXAFS 領域でそれほど大きくないはずであるから、ごく表面で前駆体と同様の化学状態および局所環境構造を有する Fe が存在するという可能性が考えられる。この点については、反応時間の異なる複数の試料を用意して、局所構造と反応時間の関係を調べるなど、より詳細な検討が必要である。

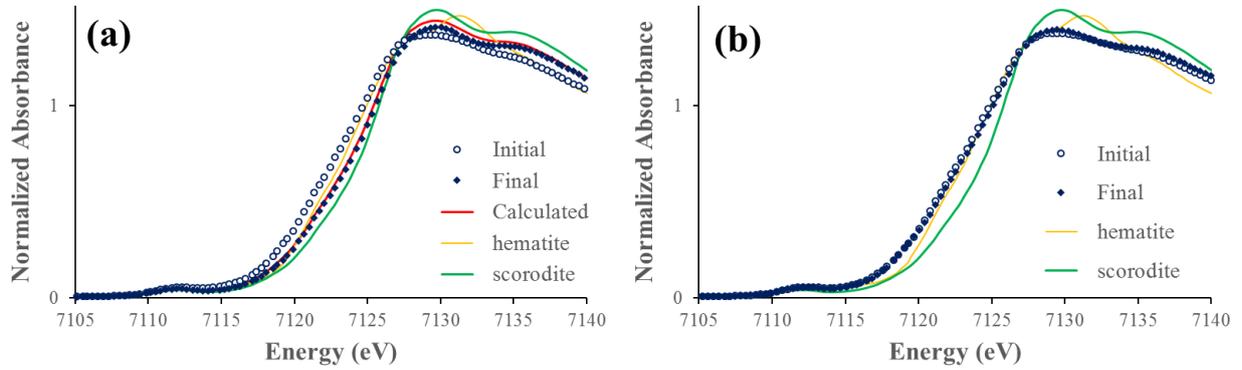


図 2. hematite 粉末表面に形成したゲル状前駆体 (Initial) と最終生成物 (Final) の透過モード(a) および転換電子収量モード(b)で測定した Fe K XANES スペクトル

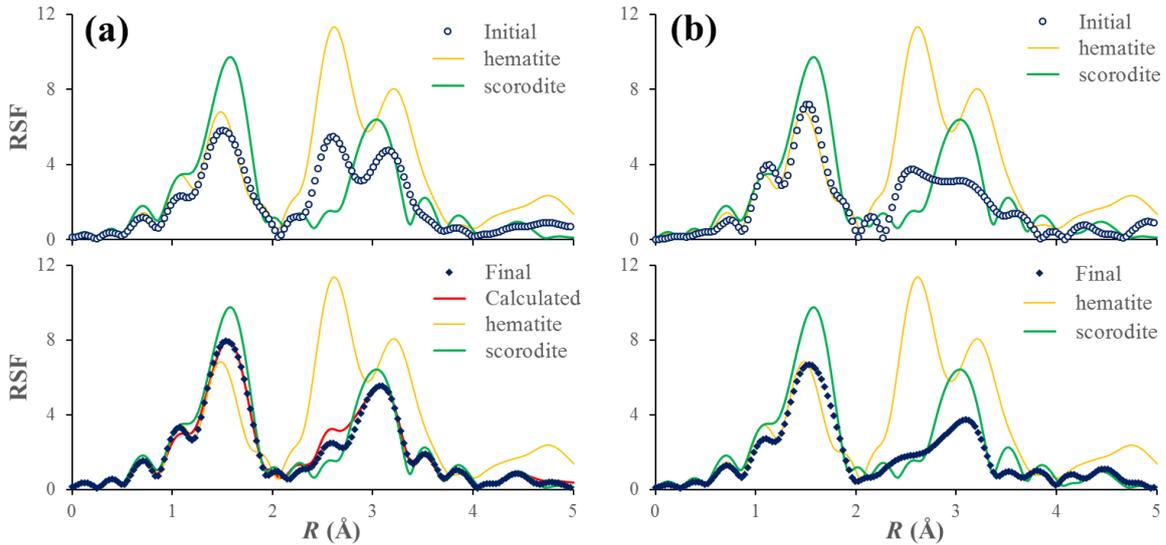


図 3. 透過モード(a)および転換電子収量モード(b)で測定した Fe K EXAFS スペクトルから求めた動径構造関数

続いて、hematite タブレット焼結体表面に生成したゲル状前駆体および最終生成物の転換電子収量測定結果について考える。図 4 に Fe K XANES、そして図 5 に Fe K EXAFS スペクトルから求めた動径構造関数を示す。前駆体試料の結果は、hematite 標準試料のスペクトルとほぼ一致しており、これは前駆体による hematite 表面の被覆率が低いため、タブレット表面の hematite が露出しているためと考えられ、hematite 焼結体の平滑表面上に生成した前駆体の構造に関する情報を得ることはできていない。一方、最終生成物試料のほうは、明らかに hematite とは異なる構造を示す XANES スペクトルおよび RSF が得られている。粉末試料の結果と比較すると、Fe K 吸収端の位置はより低エネルギー側にあり、Fe 原子周囲の局所環境構造は粉末試料のものよりも長距離相関が弱く結晶性が低いことを示している。これは、粉末 hematite 表面での反応と比べて平滑 hematite 表面での反応となることから、hematite からの Fe(III)供給が遅いことによるものと考えられる。

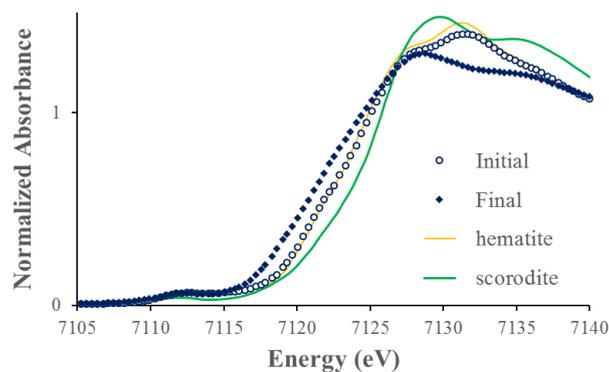


図 4. タブレット hematite 焼結体の平滑表面上に生成した前駆体および最終生成物試料の転換電子収量測定 Fe K XANES スペクトル

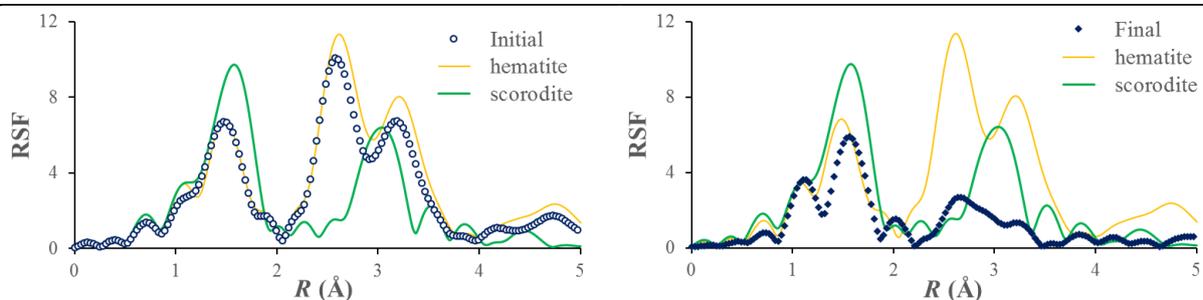


図5. タブレット hematite 焼結体表面上に生成した前駆体（左）および最終生成物（右）の転換電子収量測定 Fe K EXAFS スペクトルから求めた動径構造関数

5. 今後の課題

今回の実験で、Fe(II)水溶液中にヒ酸イオンとして存在するヒ素が Fe(III)酸化物である hematite 表面で反応し、最終的に scorodite を形成するプロセスの中で、初期段階で生成する前駆体には一部 Fe(II)が含まれていることが明らかとなった。これは最終生成物である scorodite が hematite から溶出した Fe(III)と直接共沈して生成するのではないことを示しており、重要な知見である。しかしながら、この scorodite 生成プロセスを通じて、反応溶液中の Fe(II)濃度が変化しないこと、Fe(III)供給源と考えている hematite の初期投入量が過剰であるために Fe(III)および Fe(II)の物質収支を精度よく求めることが困難であるという問題がある。この反応機構を理解するためには、hematite から供給される Fe(III)がどのような反応過程を辿るのか、溶液中の Fe(II)濃度変化と共に詳細に調べる必要がある。

6. 参考文献

- Shinoda K., Tanno T., Fujita T., Suzuki S., 2009. Coprecipitation of Large Scorodite Particles from Aqueous Fe(II) and As(V) Solution by Oxygen Injection. *Materials Transactions*, **50**, 1196-1201.
- 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）
- Fujita, T., Taguchi, R., Abumiya, M., Matsumoto, M., Shibata, E., Nakamura, T., 2008. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I. *Hydrometallurgy*, **90**, 92-102.
- Shinoda K., Tanno T., Fujita T., Suzuki S., 2009. Coprecipitation of Large Scorodite Particles from Aqueous Fe(II) and As(V) Solution by Oxygen Injection. *Materials Transactions*, **50**, 1196-1201.

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）

scorodite、ゲル状前駆体、転換電子収量(CEY) XAFS

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）。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2017年10月）