

(様式第 5 号)

Cr 含有スラグ中に生成するダイカルシウムシリケート化合物への Cr(VI) イオン固溶形態の XAFS 分析および第一原理計算による解明

Characterization of Cr(VI) local structure dispersed in dicalcium silicate by combined technique of XAFS analysis and first-principle simulation for qualification of Cr(VI) formation mechanism in Cr-containing steel slag

鈴木賢紀¹⁾、石田裕也¹⁾、岡島敏浩²⁾、梅咲則正¹⁾、田中敏宏¹⁾

Masanori Suzuki¹⁾, Yuya Ishida¹⁾, Toshihiro Okajima²⁾, Norimasa Umesaki¹⁾,
Toshihiro Tanaka¹⁾

¹⁾大阪大学大学院工学研究科、²⁾九州シンクロトロン光研究センター

¹⁾Osaka University, ²⁾Kyushu Synchrotron Light Research Center

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

Cr 含有スラグを構成する化合物の中で、生態系に有害な Cr(VI) を固溶する可能性のあるダイカルシウムシリケート (Ca_2SiO_4) について、固溶した Cr イオンの電子状態ならびに局所構造を明らかにするために XAFS 分析ならびに第一原理計算による解析を行った。本研究の結果、高温で準安定相として生成する β - Ca_2SiO_4 中へ空気雰囲気にて固溶した Cr イオンは、4~6 価が混在した状態で存在し、 CaCrO_4 化合物と同様に酸素 4 配位の状態で存在することを見出した。

(English)

Chemical state and local structure of Cr ion dispersed in dicalcium silicate (Ca_2SiO_4) was investigated by Cr k-edge XAFS analysis and first-principle simulations. It was found that in β - Ca_2SiO_4 , a metastable phase formed at high temperatures, Cr ions of different oxidized states are simultaneously dispersed when annealed in air atmosphere, and these Cr ions are tetrahedrally-coordinated with nearest oxygen anions similarly to CaCrO_4 compound.

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、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、同スラグを扱う上での環境保全確保のために、スラグ中 Cr(VI) の生成機構を明らかにすることが求められている。スラグは多成分かつ多相の酸化物から成り、どの構成相へ Cr(VI) が主に含まれているのかがこれまで不明であった。一方、著者らは過去の研究において、Cr 含有スラグの構成相の一つであるダイカルシウムシリケート (Ca_2SiO_4) について、Cr イオンが 6 価の状態でも固溶する可能性があることを見出した。本課題ではダイカルシウムシリケートが温度によって異なる相状態をとり、結晶構造が異なることに着目して、特に高温で準安定状態として生成する β - Ca_2SiO_4 への Cr 固溶形態を XAFS 分析ならびに第一原理計算によって詳細に解析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、母相であるダイカルシウムシリケートの作製は次の手順で行った。初めに、特級試薬の CaCO_3 を空气中、1223K にて 12h 以上保持して CO_2 を除去し、 CaO 粉末を得た。次に、ダイカルシウムシリケートの化学量論組成に一致するように、上記 CaO 粉末と特級試薬の SiO_2 粉末を混合、圧粉成型し、空气中、1873K にて 18h の熱処理を行うことによって、ダイカルシウムシリケート化合物を作製した。ただし、冷却時には焼成後の試料を 2 枚の銅板で挟んで急冷し、冷却中における相変態を極力抑えた。また、 β - Ca_2SiO_4 は歪んだ単斜晶の結晶構造を持つ化合物であることから、その構造を極力安定化させるために、以上の熱処理および急冷を 3 回繰り返し、最終

表 1 Cr 含有 β - Ca_2SiO_4 試料の作製条件。

| 試料 | 熱処理条件 (雰囲気、温度、保持時間) |
|----|---|
| A | β - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 0.5\text{mass}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ を (空气中、1673K, 18h 保持、銅板で挟み急冷) \times 3 回 |
| B | β - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 0.5\text{mass}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ を (空气中、1673K, 18h 保持、銅板で挟み急冷) \times 3 回、空气中、723K, 96h 熱処理後、空冷 |
| C | β - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 0.5\text{mass}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ を (Ar 中、1673K, 18h 保持、Ar 気流中で空冷) \times 3 回 |

的なダイカルシウムシリケート試料を作製した。

次に、 β - Ca_2SiO_4 粉末へ0.5 mass%の重量比で Cr_2O_3 粉末を混合し、圧粉成型後、空气中またはAr雰囲気中の種々の条件で熱処理を行い、Cr含有 β - Ca_2SiO_4 試料を作製した。表1にCr含有 β - Ca_2SiO_4 試料作製に用いた熱処理条件を示す。作製後の試料について、粉末X線回折による相同定を行った。

Cr含有 β - Ca_2SiO_4 試料に対して、九州シンクロトン光研究センター・BL11に設置されたXAFS測定装置および19素子SSDを用いて、Cr-K吸収端XAFSの測定を蛍光法により行った。標準試料である Cr_2O_3 、 CaCrO_4 、 K_2CrO_4 粉末に対しては、透過法によりXAFS分析を行った。XAFS結果の解析では、Cr含有 β - Ca_2SiO_4 試料に対するXANESスペクトルを標準試料に対する結果と比較し、Cr酸化数ならびに配位状態を調査するとともに、EXAFSスペクトルに対して $k = 2.0 \sim 10.2$ の範囲でフーリエ変換を行い、Cr中心の動径分布関数を導出することによって、Crとの最近接原子であるCr-O間距離の評価を行った。

4. 実験結果と考察

本報告では、作製したCr含有 β - Ca_2SiO_4 試料に対する相同定の結果ならびにXAFSによるCr近傍構造分析の結果を中心に述べる。

本研究で作製したCr含有 Ca_2SiO_4 試料に対する粉末X線回折の結果、空気雰囲気中で熱処理を行った表1中の試料A、Bについては、 β - Ca_2SiO_4 のみが単一相で存在し、原料である Cr_2O_3 のピークは見られなかった。一方、Ar雰囲気中で熱処理を行った試料Cからは、 γ - Ca_2SiO_4 と β - Ca_2SiO_4 両方の存在が見出され、微量であるが Cr_2O_3 の存在も認められた。ダイカルシウムシリケートは、通常773K以下の低温で $\beta \rightarrow \gamma$ 相変態を生じるが、ホウ素やリンなど異種元素を固溶した場合には β 相が低温でも安定に存在することが知られている^{1,2)}。したがって本研究の結果から、空気雰囲気とAr雰囲気の場合では、 β - Ca_2SiO_4 へのCr固溶度やCr存在形態に違いがあると考えられる。そこで、Cr近傍局所構造の評価のために、上記Cr含有 Ca_2SiO_4 試料A～Cに対するCr-K吸収端XAFSの測定を行った。

図1には、表1に示すCr含有 Ca_2SiO_4 試料A～Cに対するCr-K吸収端XANESスペクトルの測定結果を示す。まず、空気雰囲気での熱処理によって作製した試料A、Bに対するXANESスペクトルは、いずれもCr(VI)標準試料である CaCrO_4 や K_2CrO_4 よりもやや低エネルギー側でプレッジピークならびに吸収端を示した。上記プレッジピークの存在は、Crが酸素4配位状態で存在することに対応する³⁾。Crイオンの酸化数とイオン半径の関係⁴⁾から、酸素4配位をとることが可能なCr酸化数を考えると、試料A、BにおいてCrは4～6価の酸化数で存在すると考えられる。試料Bは試料Aの作製条件に加えて、さらにCr酸化を促すために空气中、低温での熱処理を施したが、両試料に対するXANESスペクトルの結果には差異が認められなかった。また、フーリエ変換後EXAFSスペクトルの結果から、試料A、B中におけるCr-O原子間距離はある程度の幅を持つが、最も存在比率が大きいものは CaCrO_4 中のそれと同程度であることがわかった。一方、Ar雰囲気中で熱処理によって作製した試料Cについて、XANESスペクトルは Cr_2O_3 に対する結果と同様の傾向を示し、Crイオンは3価の状態が存在することが示唆された。

5. 今後の課題

本研究で得られた構造情報を元に、第一原理バンド計算等の解析によって、 β - Ca_2SiO_4 に対するCr固溶形態の導出を試みているが、 β - Ca_2SiO_4 は単斜晶の歪んだ結晶構造を有するために原子間距離が様々であり、さらに固溶したCrイオンの酸化数も多様であることから、最終的な局所構造モデルの導出には至っていない。空気雰囲気にて形成されるCr含有 β - Ca_2SiO_4 について、4価～6価のCrイオンの存在比率を明らかにし、価数の異なるCrイオン半径⁴⁾も考慮した上で、実験により得られたXANESスペクトルの結果を再現可能なCr局所構造モデルを導出することが今後の課題である。

6. 参考文献

- (1) Y.J.Kim et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), 2407. (2) Y.L.Chen et al, *J. Hazardous Res.*, **170** (2009), 443.
- (3) A.Pantelouris et al, *Chem. Phys.*, **300** (2004), 13. (4) R.D.Shannon, *Acta Cryst.*, **A32** (1976), 751.

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)

特になし (2015年度内に論文投稿予定)

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、ダイカルシウムシリケート、XAFS (X線吸収微細構造)

9. 研究成果公開について

- ① 論文 (査読付) 発表の報告 (印刷物の提出) (報告時期:2015年12月)

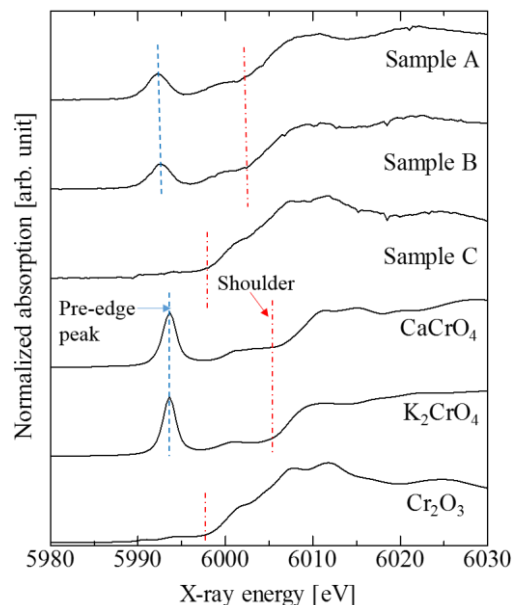


図1 Cr含有 β - Ca_2SiO_4 試料A～Cに対するCr-K吸収端XANESスペクトルの結果。