

# リン固溶ダイカルシウムシリケート化合物におけるリン局所構造の XAFS 分析 X-ray Absorption Fine Structure Analysis of Phosphorus Ions in Dicalcium Silicate

梅咲則正<sup>1\*</sup>, 鈴木賢紀<sup>2</sup>, 石田裕也<sup>2</sup>, 田中敏宏<sup>2</sup>, 江村修一<sup>3</sup>

<sup>1</sup>兵庫県立大学高度産業科学技術研究所, 〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-1-2

<sup>2</sup>大阪大学大学院工学研究科, 〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

<sup>3</sup>大阪大学産業科学研究所, 〒567-0047 大阪府茨木市美穂が丘 8-1

Norimasa Umasaki<sup>1\*</sup>, Masanori Suzuki<sup>2</sup>, Yuya Ishida<sup>2</sup>, Toshihiro Tanaka<sup>2</sup> and Shuichi Emura<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Hyogo, 3-1-2 Koto, Kamigori-cho, Ako-gun, Hyogo 678-1205, Japan

<sup>2</sup>Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>3</sup>The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, Mihogaoka 8-1, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

## 1 緒言

我が国における鉄鋼精錬ではリンを含む鉄鉱石を原料としており、鋼材からリン成分を除去するために、熔融酸化物（スラグ）を用いた溶銑脱磷プロセスが行われている。近年、リン回収後のスラグを新たなリン資源として利用する提案もなされており[1]、リン回収効率の向上のためにはスラグへのリン固定化機構を詳細に理解する必要がある。

溶銑脱磷プロセスにおいて、スラグ中にはダイカルシウムシリケート ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 固相が生成し、一方溶鉄中のリン成分は酸化されて  $\text{P}_2\text{O}_5$  となり、スラグ中では  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  としてダイカルシウムシリケート中へ固溶する。特に、 $1450^\circ\text{C}$ 以上の高温下において、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  化合物と  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  化合物は全率固溶体を形成することが知られている[2, 3]。しかしながら、ダイカルシウムシリケート中に固溶したリン成分の化学形態は明らかにされていない。

本研究では、種々のリン酸組成を持つ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )固溶体中のリンに対する化学存在形態を明らかにするために、これらの固溶体試料に対して P K 吸収端近傍の X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) の測定を実施し、リン近傍の局所構造の分析を行った。

## 2 実験

ダイカルシウムシリケート ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) は温度と異種元素の固溶度によって安定な結晶構造が異なり、 $700^\circ\text{C}$ 以下の低温では斜方晶の構造を持つ  $\gamma$  相が、 $1450^\circ\text{C}$ 以上の高温では六方晶の構造を持つ  $\alpha$  相が安定相として存在する[4]。一方で冷却過程においては、単斜晶の歪んだ構造を有する  $\beta$  相が準安定相として生成することが知られている。

はじめに、各種固溶体試料の母相であるダイカルシウムシリケート化合物を以下の手順によって作製した。特級試薬の  $\text{CaCO}_3$  粉末を空气中、 $1223\text{K}$  で

$12\text{h}$  以上焼成して  $\text{CO}_2$  を除去し、 $\text{CaO}$  粉末を作製した。次に、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  の化学量論組成に一致するように、特級試薬の  $\text{SiO}_2$  粉末を  $\text{CaO}$  粉末と混合・圧粉し、空気雰囲気、 $1600^\circ\text{C}$  で  $18\text{h}$  以上保持して空冷することによって、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  化合物を得た。

次に、上述の  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  化合物を母相として、種々のリン酸組成を持つ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )固溶体試料の作製を行った。 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  一級試薬粉末 (添加濃度 1, 5, 10, 35 mass%) を、予め空气中、 $200^\circ\text{C}$  で  $10\text{h}$  以上保持して付着水を除去した後に、粉末状態の  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  と混合し、 $\phi 20\text{mm} \times t 5\text{mm}$  の圧粉成型体を作製した。これを空气中、 $1600^\circ\text{C}$  で  $18\text{h}$  焼成し、その後試料を 2 枚の銅板 (厚さ  $20\text{mm}$ ) の間に挟んで急冷した。以上の焼成及び粉砕の手順を 6 回繰り返すことによって、種々のリン酸組成を有する( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )固溶体試料を作製した。

以上で作製した固溶体試料に対して、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory のビームライン BL-9A にて、19 素子半導体検出器を用いた蛍光法による P K 吸収端 XAFS 測定を行った。標準試料には  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  粉末試薬を用い、目的試料と標準試料の XAFS 結果を比較し、ダイカルシウムシリケート中に固溶した P 局所構造の調査を行った。

## 3 結果および考察

XAFS 分析に先立ち、本研究で作製した( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )固溶体試料 ( $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  添加濃度 1, 5, 10, 35 mass%) について、粉末 X 線回折による相同定の分析を行った。図 1 にその結果を示す。いずれの試料に対しても、初めに添加した  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  結晶に相当するピークは認められず、したがってリン成分はダイカルシウムシリケート化合物中へ固溶したものと推測された。ただし、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  化合物と  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  化合物が全率固溶体を形成す

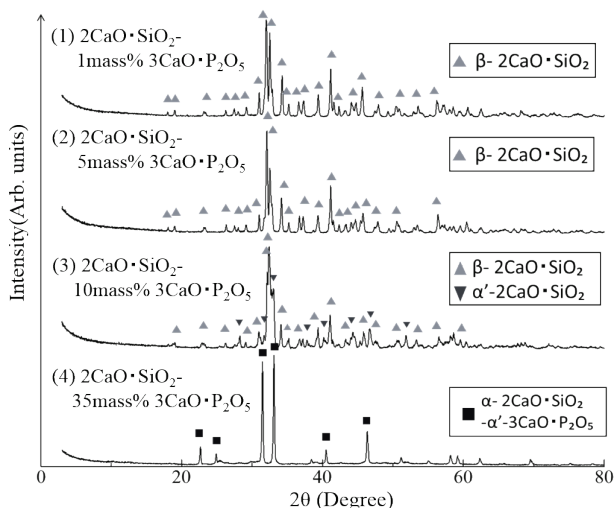


図 1 :  $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体試料 ( $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  濃度 1, 5, 10, 35 mass%) に対する XRD 分析の結果。

ると考えると、どのリン酸組成の場合にも  $\alpha$  相に帰属するピークのみが検出されると予想されるが、実際に同定された結晶相の種類はリン酸濃度によって異なり、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  濃度 1, 5 mass% の場合には  $\beta$  相、10 mass% の場合には ( $\alpha' + \beta$ ) の 2 相、35 mass% の場合には  $\alpha$  相に対応するピークがそれぞれ検出された。したがって、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  擬 2 元系の相平衡に対する既往の情報[2-3]に基づいて、高温状態ではどのリン酸組成の試料でも  $\alpha$  相の固溶体が存在していたものと仮定すると、リン酸濃度の低い試料に対しては、冷却過程の段階で極めて高速に相変態を生じた可能性が考えられる。

次に、リン酸組成の異なる  $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体に対する P K 吸収端の XANES スペクトル測定結果を図 2 に示す。 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  添加濃度が 1~35 mass% と大幅に異なり、また結晶構造も互いに異なっているにもかかわらず、各固溶体試料に対する XANES の結果はいずれも  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  化合物の場合と吸収端の X 線エネルギーが同程度であり、またスペクトル全体の形状も類似していることがわかった。また、上記の固溶体試料に対するフーリエ変換後 EXAFS スペクトルの測定結果から、 $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体中の P イオンと最近接原子である酸素イオンとの原子間距離は、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  化合物における P-O 原子間距離とほぼ同程度であった。したがって以上の結果から、ダイカルシウムシリケート ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 中に固溶した P イオンは  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  化合物と同様に 5 価の状態が存在し、正四面体の酸素 4 配位構造 ( $\text{SiO}_4^{4-}$  等) を持つ  $\text{Si}^{4+}$  イオンに一部置換するが、電気的中性を保つために、2 つの P イオンに隣接した  $\text{Ca}^{2+}$  イオン位置が空孔の状態で存在すると考えられる。

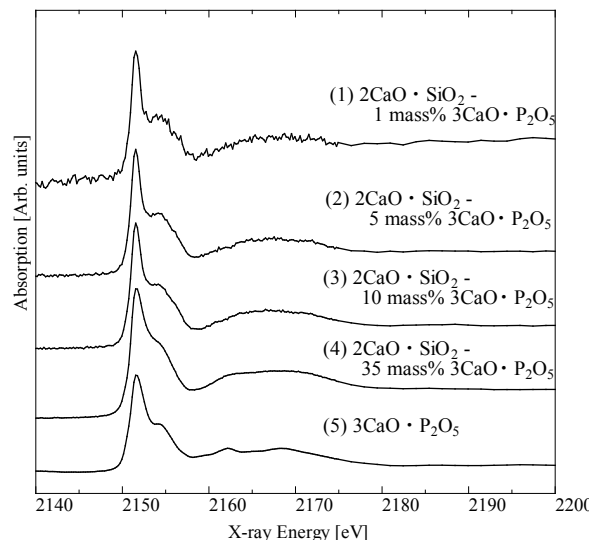


図 2 :  $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体試料 ( $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  濃度 1, 5, 10, 35 mass%) に対する P K 吸収端 XANES スペクトルの測定結果。

#### 4 まとめ

リン酸組成の異なる  $(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5)$  固溶体に対して、固溶した P イオンの化学存在形態ならびに局所構造について検討した。 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  添加濃度が 1, 5, 10, 35 mass% と異なる固溶体試料に対して、P K 吸収端の XANES スペクトルの形状ならびに吸収端の X 線エネルギー値はいずれも、標準試料に用いたリン酸カルシウム  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  化合物の XANES スペクトル結果と同様であった。このことから、ダイカルシウムシリケート ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) へ固溶した P イオンは、 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  化合物と同様に 5 価の状態が存在することが示唆された。

#### 参考文献

- [1] 大竹久夫, 環境バイオロジー学会誌, **10**, 71 (2010).
- [2] W. Fix, H. Heymann, R. Heike, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**, 346 (1969).
- [3] V. Rubio, M. A. Casa-Lillo, S. De Aza, P. N. De Aza, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 4459 (2011).
- [4] Y. J. Kim, I. Nettleship, W. M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2407 (1992).

\*umesaki@spring8.or.jp