

機関番号：17104

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560694

研究課題名 (和文) ヒ素固定化のためのスコロダイト生成の機構解明と制御

研究課題名 (英文)

Mechanism and control of scorodite formation for arsenic stabilization

研究代表者

伊藤 秀行 (HIDEYUKI ITOU)

九州工業大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：90213074

研究成果の概要 (和文)：銅は重要な基盤材料であるが、資源の減少に伴い鉱石中の不純物濃度が増加しており、特にヒ素が問題となっている。分離したヒ素を安全かつ経済的に保管するために固定化技術が重要である。本研究ではヒ素の安定な化合物であるスコロダイトの生成機構解明を目的とした。条件によっては、水溶液中で種結晶上に一旦非晶質が形成されるが保持時間の経過とともに結晶化していくこと、非晶質は気相中でも結晶化することを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：Copper is one of important base metals. On the other hand, the concentrations of impurities in ores are increasing due to the decrease in the natural resources. In particular, arsenic becomes the problem. The technology to immobilize the arsenic after separation is required to store the arsenic safely and economically. The purpose of this study was to elucidate the formation mechanism of the scorodite which was an stable arsenic compound. It was made clear that, depending on conditions, amorphous ferric arsenate was once formed on a seed crystal in water solutions but crystallized with progress of the retention time. It was also found that crystallization of the amorphous into scorodite occurs even in gas atmospheres.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	400,000	120,000	520,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：ヒ素、スコロダイト、固定化、非晶質、結晶化

1. 研究開始当初の背景

銅製錬をはじめとして非鉄製錬では、しばしばヒ素が鉱石中に含まれており、製錬工程で分離されている。しかしながら、ヒ素は有害金属であり、厳しい環境規制が導入されているために大きな市場を持たず、通常は安定化して保管されている。その形態としては、多くの提案があるが、大きく硫化物形態と酸化物形態に分けられる。酸化物に限っても多くの提案が古くからなされている。

製錬工程等で分離回収したヒ素を二次鉱害源としないためには、ヒ素が溶出しない形

態で固定化しなければならない。ヒ素を固定化する場合、もっとも安定しているとされているのが鉄ヒ酸塩であるスコロダイト形態での固定である。鉱物のスコロダイト ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) として知られている結晶質のヒ酸鉄は高濃度のヒ素を含有している。また、スコロダイトの溶解性は低く、密度が高く、ろ過性に優れている。スコロダイトはこれらの優れた特性を持つため、ヒ素固定のための適切な化合物といえる。

しかし、析出させる条件によってはスコロダイトではなく非晶質のヒ酸鉄が析出する。

非晶質のヒ酸鉄は高い溶解性を示すことから、ヒ素安定化のためには、スコロダイトとしてヒ素を固定化する方法が重要になる。ヒ酸鉄の析出については多くの研究者によって研究されており、スコロダイトを生成するにはオートクレーブを用いる方法が一般的である。近年オートクレーブを用いないスコロダイトの生成法について積極的に研究しているカナダの McGill 大学の Demopoulos らは、オートクレーブを用いずにスコロダイトを生成するには非晶質のヒ酸鉄を生成させないことが重要であるとしている。そのため pH 調整を慎重に行い、過飽和度を小さくすることが必要であるとしている。また種結晶の存在が重要であることも指摘している。しかしながらその種結晶は必ずしもスコロダイトである必要はなく石膏でもよいとしている。

申請者のグループはオートクレーブを使用せずに 95°C でのスコロダイトの生成実験を行った。種結晶上でも反応初期は非晶質のヒ酸鉄が晶出し、時間の経過に伴い結晶化することを明らかにした。しかしながら、種結晶の影響も含め、スコロダイトの生成にとって重要な結晶化の機構に関しては未だ明らかではない。

2. 研究の目的

非鉄製錬で分離されるヒ素を安全かつ経済的に保管するには、ヒ素固定のための技術が必要である。スコロダイトはヒ素固定のための適切な化合物であり、その生成機構を科学的に解明し、処理プロセスを構築することが本研究の目的である。

スコロダイトを安定かつ効率的に生成するには、結晶生成の機構を明確にする必要がある。非晶質および結晶質の核生成と成長が基本となる。また、非晶質から結晶質への変化についても、固相変態が起きるのか非晶質が一旦溶解し結晶質が析出するのかを明確にする必要がある。

本研究では、水蒸気雰囲気における非晶質の結晶化過程、水溶液への非晶質の溶解速度、種結晶上への成長過程を解明することを目的とする。各種操作変数がこれらの項目に及ぼす影響を明らかにする。明らかにした機構を元に、スコロダイト生成のためのプロセスを提案し、検証する。

3. 研究の方法

結晶生成の機構を解明するために、種結晶を作成し、種結晶上への成長実験を実施した。同様に、非晶質ヒ酸鉄を作成し、その結晶化実験を実施した。得られた試料の性状を ICP-AES, XRD, SEM, TG-DTA, TEM で解析し結晶生成の機構について検討した。

(1) 種結晶の作成

種結晶上への成長過程を調査する際、種結晶の性状により、得られる結果が変わる可能性がある。そこで、作成方法が得られる種結晶の性状に与える影響を検討した。

① 高濃度溶液からの生成実験 (硝酸鉄)

結晶性が高く大きな種を作る目的で、文献情報を参照しオートクレーブを用いたスコロダイト生成実験をおこなった。Fe 源として硝酸鉄九水和物、As 源としてヒ酸水素二ナトリウム七水和物を Fe 0.3M、As 0.334M となるよう精製水で別々に溶解した。Fe 源と As 源とも初期 pH が 0.5 になるように調整した後、混合し、オートクレーブを用いて 400rpm で攪拌しながら 160°C で 24h 保持し、スコロダイトを生成させた。保持後、No. 5C のろ紙で吸引ろ過し、生成物と液を分離した。生成物は精製水で洗浄後、95°C の乾燥器で 2 日間乾燥させた後、粉碎混合して性状を調べた。

② 高濃度溶液からの生成実験 (硫酸鉄)

Fe 源を硫酸第二鉄 n 水和物に代えて、同様の実験を行った。

③ 低濃度溶液からの生成実験 (ヒ酸水素ナトリウム)

前述の As 濃度が 0.3M では作成した試験液にコロイドが出来ることが確認された。コロイドが多量の結晶核として作用し、結晶成長が阻害され、大型のスコロダイトが生成されにくいことが考えられた。そのため、As 濃度 0.01M で、種結晶の生成実験を行った。

④ 低濃度溶液からの生成実験 (ヒ酸溶液)

As 源をヒ酸水素二ナトリウム七水和物から Na を含まない 60%ヒ酸溶液に換えて As 濃度 0.01M で、オートクレーブで攪拌はせずに種結晶の生成実験を行った。

(2) 種結晶上への成長過程の調査

① 種無しの場合 (参照実験)

Fe 源は硫酸第二鉄 n 水和物、As 源はヒ酸水素二ナトリウム七水和物を用いた。As 濃度 15g/L、それぞれの液の初期 pH を 1.0, 1.25, 1.5、Fe/As モル比を 1.0, 1.5 の 6 つの組み合わせで、混合試料溶液 500mL を用意した。As (V) 濃度、pH、Fe/As モル比、保持時間を変化させた実験を行った。混合試料溶液をセパラルフラスコに入れ、シリコンオイルバス中に漬け込み、試料溶液の温度を 95°C に保ち、攪拌速度 200rpm、サンプリング時間 1, 3, 6, 9, 24h で毎回 80mL 抜き取った。試料を直ちにメンブレンフィルター 1.0 μm で吸引ろ過し、pH を測定した。その後、液中の Fe, As の濃度を ICP 分析装置で求めた。生成物は精製水で洗浄後、シリカゲルを入れた乾燥器中で室温乾燥させた。

② 種有りの場合

スコロダイト種上での結晶生成反応の解析を行うために、前述条件と同じ溶液にオートクレーブで作成した (1) ② のスコロダイト粒子を種として 30g/L 添加し、1, 3h 反応さ

せた。生成物はろ過分離後、室温乾燥し、種表面の TEM 観察を行い、種結晶上での結晶成長過程を調査した。

(3) 非晶質ヒ酸鉄の結晶化

① 初期非晶質ヒ酸鉄の作成

非晶質ヒ酸鉄の結晶化を調べるために必要となる初期非晶質試料は、液温度の基本を 35℃とし、過飽和度の高い条件で作成した。A: Fe 源として硫酸第二鉄 n 水和物、As 源としてヒ酸水素ナトリウム七水和物を Fe 0.3M、As 0.3M となるよう精製水で別々に溶解し、Fe 源は NaOH(16%)で pH 1.5、As 源は H₂SO₄(1+1)で pH 1.5 に調整した。両液を混合し、pH 1.0 を確認、35℃、攪拌速度 300rpm、24h 保持し、非晶質ヒ酸鉄を生成させた。

B: 非晶質ヒ酸鉄 0.2g に 9.8kN の荷重を加え、直径 14mm、厚さ 1mm に加圧成型した。空隙率は 60%であった。加圧成型しない場合の空隙率は 67%であった。

C: 非晶質ヒ酸鉄を乾燥器内で 120℃で 24h 保持することで水分を脱離させ非晶質無水ヒ酸鉄を作成した。

② 気相中での結晶化過程の調査

初期試料 A, B, C を表 1 に示す保持条件で、気相中での結晶化を行った。

表 1 気相中での非晶質ヒ酸鉄の保持条件

実験	I	II	III	IV	V	VI
雰囲気	乾燥	水蒸気飽和				
温度 ℃	95			160	95	160
保持時間 h	1, 3, 6, 9, 12, 24				24	168
初期試料	A		B	A	C	B
加圧成型	無		有	無		有
脱水	無				有	無

初期試料 0.2g を入れた試験管を水を張った容器に入れ、容器ごと電気炉内で昇温させた。95℃に達したら蓋をし、所定時間保持した。保持終了後、試験管内には凝集した水が無いことを確認した。試験管から取り出した試料を 35℃の乾燥器内で 2 日間乾燥させた。

③ 水溶液中での結晶化

(3)①で調査した非晶質ヒ酸鉄 0.2g を硫酸で pH 1, 2.5, 4, 6(蒸留水)に調整した液中で攪拌しながら 95℃、24h 保持した。

4. 研究成果

(1) 種結晶の作成

① 高濃度溶液からの生成実験 (硝酸鉄)

得られた生成物の XRD 解析結果は、従来報告されているスコロダイトのパターンとよく一致することからスコロダイト結晶が生成したことが分かったが、一部ピークの強度比がずれたものも見られた。また化学分析を行い、Fe と As がモル比で 1:1 であることを確認した。SEM 観察より生成物は 1~5 μm ほどの粒子であることが分かった。

② 高濃度溶液からの生成実験 (硫酸鉄)

得られた生成物の XRD 分析では、硝酸鉄より硫酸鉄を使用した方が結晶性が高かった。

③ 低濃度溶液からの生成実験 (ヒ酸水素ナトリウム)

XRD 分析では、スコロダイトと一致する強いピークが見られた。

④ 低濃度溶液からの生成実験 (ヒ酸溶液)

XRD 分析でスコロダイトの強いピークが見られ、SEM 観察では 3~4 μm の斜方状の結晶が凝集した 30~40 μm の粒が確認された。他の条件で作ったものに比べ粒子が大きく、結晶面が明確だった。

(2) 種結晶上への成長過程

① 種無しの場合 (参照実験)

溶液中の As 濃度の経時変化は、溶液の初期 Fe/As モル比 1.0 では、いずれの初期 pH でもほぼ 9h で一定の As 濃度を示し、pH が高いほど液中の As 濃度は低くなっていた。

一方、初期 Fe/As モル比 1.5 の場合は、いずれも時間と共に As 濃度は低下したが、pH 1.0, 1.25 においては 1h から 3h で停滞しその後また下がった。pH 1.5 では、9h 位まで停滞し、その後下がった。pH が高いほど、停滞している As 濃度は低くなった。停滞は、初期に非晶質のヒ酸鉄が生成され、これが結晶化に伴い再溶解するためと思われる。生成物中の Fe/As モル比は、いずれもほぼ 1 になっており、FeAsO₄・2H₂O の組成と一致した。

TEM 観察では、いずれの条件でも粒の大きさに違いがなく、10-50nm 程度の微粒子が凝集してサブミクロンからミクロンオーダーの粒子を作っていることがわかった。特に長時間の反応では、微結晶からなるアーモンド形の集合体になっていた。

1h 反応させた場合、電子線回折(以下 ED)では全ての条件においてハローしか確認できず、非晶質であることがわかった。

3h 反応させた場合、XRD 分析でスコロダイトが確認できた Fe/As モル比 1.0、pH 1.0 は、ED でもスポットの回折像が得られ、結晶化が起こっていることがわかった。しかしながら全ての部分が結晶化しているのではなく、回折スポットが得られない粒子も存在した。非晶質粒子の割合は、同じ Fe/As モル比の場合、pH が高い条件において高かった。

9h 反応させた場合の ED では、非常にきれいな単結晶スポットが見られた。Fe/As モル比 1.0、pH 1.5 では、XRD で結晶化が認められたが、ED ではスポットがぼやけており、きれいな単結晶ではないことがわかった。

9h 処理の Fe/As モル比 1.5 では、pH 1.0, 1.25 のときに XRD で結晶化が認められており、ED でも結晶質のスポットが認められた。pH 1.5 では、XRD で結晶化が認められず、ED でもハローしか認められなかった。

結晶化した回折像でも、長時間経過後の試料の方がきれいな単結晶粒子の存在が多く見受けられた。このことは、時間が経つと粒子の単結晶化が促進され、その結果が溶出に

対する安定性を増すことにつながっていると思われる。

②種有りの場合

前述条件と同じ溶液にオートクレーブで作成したスコロダイト粒子を、種として添加実験した後の、種表面の反応生成物の TEM 観察より次の結果を得た。

種結晶を添加した場合、1h では多少結晶化が進行しているものも見られたが、種結晶の表面には非晶質のみが認められ、3h 後ではきれいな単結晶が最表面でも観察された。このことは、種結晶表面に直接スコロダイトが析出するのではなく、一度非晶質が析出し、その後結晶化することを示唆している。したがって、種の効果は直接的なスコロダイトの析出にあるのではなく、反応サイトの提供に効果があるものといえる。この点では、種としてスコロダイト以外に石膏も有効とする Demopoulos らの結果を支持している。

一方、反応 1h の試料で多少結晶化が進行しているものもみられたことから、スコロダイト種結晶の存在が非晶質の結晶化速度を向上できることを示している。

(3)非晶質と酸鉄の結晶化

①作成した非晶質と酸鉄の結晶性

初期試料 A の XRD 分析より、作成した試料は非晶質または非常に結晶性の低いものであることがわかった。SEM 観察より、直径 $10\mu\text{m}$ 程度に弱く凝集しているが、直径 $1\mu\text{m}$ 程度の粒子から構成されていることがわかった。TEM 観察より、ED では明確なスポットやリングは観察されず、非晶質であることが確認された。濃度分析結果より、スコロダイトの理論的な濃度に比較して、初期試料の Fe および As の濃度は低いが、Fe/As モル比はスコロダイトのものと等しいことがわかった。 $\text{FeAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ として As 濃度から求めた水濃度は 21.5% となり、scorodite の 15.6% より高い値を示した。

TG 測定より、水熱合成した scorodite では、 150°C 以上で顕著な質量減少が認められ、 220°C までの質量減少は 16% であった。これは、次式で表される scorodite からの水分離脱による質量減少の 15.6% に一致していた。 $\text{AsFeO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{AsFeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

初期試料 A では、 100°C 以下で質量減が認められ、 95°C で 6% の質量減となっており、 220°C で 17% となっていた。これは濃度分析結果から求められた水分濃度 21.5% より低い値を示した。濃度分析試料では乾燥時間が短かったために安定な水分にまで到達していなかったものと考えられる。scorodite と比較して、初期試料 A は空気雰囲気において低温で脱水しやすいことが分かる。非晶質水和ヒ酸鉄は準安定相であり、scorodite より自由エネルギーが高く、分解しやすいことに起因している。また、非晶質水和ヒ酸鉄は乾

燥雰囲気では scorodite に変化するより脱水する方が容易であることが分かる。

初期試料 C は、初期試料 A を 120°C で脱水したものである。TG 測定より、試料 A でみられた 160°C 以下での質量減少は小さく、 120°C で 24h 保持することで脱水できているものと考えられる。XRD 分析より、初期試料 A と比較すると、 $20\sim 30^\circ$ 付近の強度は高くなっているが、この場合にも明確なピークは確認されなかったため、作成した試料は非晶質であることがわかった。SEM 観察より、脱水処理では粒子が変化しないことが分かった。

②気相中での結晶化

(a) 各実験条件における試料の結晶化と形状

実験 I で得られた試料の XRD 測定より、1h で $20\sim 30^\circ$ の強度が高くなっており、初期試料 C に近いことが分かった。その後 24h まで変化が無く、結晶化しなかった。また、SEM 観察より、初期試料から変化は無いことが分かった。実験後の試料の TG 測定より、保持時間の増加に伴って重量減少が低下することが分かった。乾燥雰囲気では 95°C においても脱水が進行することが確認された。

実験 II で得られた試料の XRD 分析より、9h までは非晶質であり、12h では結晶化することがわかった。SEM 観察より、1h から 9h の保持時間では初期試料と同じく、直径 $1\mu\text{m}$ 程度の粒子が凝集していた。12h になると直径 $10\mu\text{m}$ 程度の粒子が一部でみられた。この時間は、XRD で結晶が認められるようになった時間と一致していた。24h になると粒子はさらに大きくなり、直径 $40\mu\text{m}$ 程度となることが分かった。しかし、初期試料と変わらない粒子も多く観察された。

24h で得られた $30\mu\text{m}$ の塊を FIB で切断し、断面を SEM 観察したところ、小さな気孔と筋状の亀裂のようなものが見られたが、全体としては緻密なものであることが分かった。 $1\mu\text{m}$ の粒子が $30\mu\text{m}$ の塊になるには、27000 個 ($=3^7$) が必要であり、 95°C という低温でこのような塊が形成されることは驚きである。

また TEM の暗視野像から $100\sim 500\text{nm}$ 程度の領域に分けられることが分かった。各領域での ED 結果より方位の異なる結晶であることが分かった。したがって、 $30\mu\text{m}$ の塊は単結晶ではなく、 500nm オーダの大きさの結晶から構成される多結晶体であるといえる。

一方、 $1\mu\text{m}$ 程度の球形粒子は、ED 結果より非晶質であることが分かった。したがって、初期と同じ大きさの粒子のままでは、結晶化が進行しにくいという可能性が示された。

実験後の試料の TG 測定より、保持 9h までは初期と同じであるが、12h 以上の試料では 160°C 以下の質量減少が低下し、 160°C から 220°C までの質量減少が顕著になっている。 160°C 以下は非晶質からの脱水、 160°C 以上は主に結晶質からの脱水と考えること

ができ、12hでは56%、24hでは78%程度が結晶化したものと概算される。

実験Ⅲでは加圧成形の影響について調査した。XRD測定より、9hでscoroditeが認められ、24hではそのピーク強度が高くなった。実験Ⅱの場合と比較すると、短時間で結晶が認められるようになり、24hでの強度が高かった。したがって、加圧成形は結晶化を促進効果があることが分かった。

SEM観察により、円盤表面では9hで10 μ m程度の塊がみられ、XRDで結晶化が認められた時間と一致した。24hでは5 μ m程度の塊だったが、初期の1 μ m程度の粒子はほとんど観察されず、均質性が高いことが分かった。保持時間の進行にともない初期の大きさの粒子は減少し、大きな粒子の割合が増加した。

円盤内部では12hでも1 μ m程度の粒しかみられなかったが、24hでは20 μ m程度の塊となり、均質性も高かった。24hでは表面と比較して内部の粒子は大きい傾向があった。

実験Ⅳでは、温度の影響について調査した。XRD測定より、1hでscoroditeが認められ、3h、6hでは時間と共に強度が高くなっている。その後は若干低下しているがおよそ一定になっている。実験Ⅱの場合と比較すると、短時間で結晶が認められるようになり、24hでの強度が高いことが分かる。したがって、保持温度を上げることは結晶化を促進する効果があることが明らかである。

SEM観察より、1hにおいて既に10 μ mの粒子が部分的に形成されていた。XRDで結晶化が認められた時間と一致している。時間経過とともに粒子が大きくなっており、24hでは50 μ mの粒子がみられた。ただし、10 μ m程度の粒子が弱く凝集している部分も多くみられた。局所的な接触状態が試料毎に異なったためと思われる。いずれにしても、実験Ⅱより粒子は大きく、温度を上げることは粒子を大きくする効果があることが分かった。実験後の試料のTG測定より、保持1hにおいても160 $^{\circ}$ C以下の質量減少が低下し、160 $^{\circ}$ Cから220 $^{\circ}$ Cまでの質量減少が顕著になっており、67%程度が結晶化したものと概算される。3h以上ではほぼ100%結晶化していると言える。

実験Ⅴでは、脱水させた初期試料Cを用いた。XRD測定より、24hではscoroditeが認められ、実験Ⅱの24hより強度も高かった。SEM観察より、60 μ mの塊が形成されていることが分かった。脱水した試料を用いても、95 $^{\circ}$ Cの水蒸気飽和下で保持することによって、水を取り込んでscoroditeを形成することが分かった。また、この場合にも初期より粒子が大きくなることが分かった。

実験Ⅵでは、加圧成形した初期試料Bを用い、温度を160 $^{\circ}$ Cとし、保持時間を168hとした。XRD測定より、scoroditeが形成され、そのXRD強度が他の条件よりかなり高いこ

とが分かった。断面のSEM観察では、内部は直径60 μ m程度の球状の塊で構成されていることがわかった。表面近傍は5 μ m程度の小さい粒で構成されていた。その厚みは50 μ mほどであった。他の条件より均一で大きな粒子となっていることが分かった。

(b) 粒子の大きさと結晶性の経時変化

SEMで観察された大きな粒子の平均的な大きさと、スコロダイトのメインピークである $2\theta=19.8^{\circ}$ の強度とそのピークの半値幅の経時変化をまとめた。粒が大きくなり始める時間は95 $^{\circ}$ Cでは長く、160 $^{\circ}$ Cでは短いことが分かった。また、時間の経過とともに粒は大きくなるが、飽和傾向にある。ピークが観察され始める時間は、粒子が大きくなり始める時間と一致していた。非晶質の表面エネルギーと比較して、結晶質の表面エネルギーは高いと考えられる。そのため、結晶質になるときは、表面積を減少させるように粒子が大きくなるものと考えられる。逆に粒子が小さいままで結晶化しようとする、表面エネルギーが増大するために、このようなことが起こりにくかったものと考えられる。

また、時間の経過とともに回折強度は高くなるが、実験ⅡやⅣでは最大値をとり、その後、緩やかに低下する傾向が見られた。強度が時間とともに高くなる要因として、生成される結晶の割合が増えたことと、結晶粒内の結晶の完全性が高くなったことが挙げられる。半値幅は時間の経過にともない減少傾向にあり、結晶性が高くなっていることが分かる。実験Ⅳでは3h以降一定といえる。

実験Ⅱでは12hから24hで強度にわずかな低下があった。この時間では結晶の割合が増えており、また、半値幅は低下していたことから、強度は高くなることが期待される。そのため、粒子の粗大化によって、強度が低下したのではないかとと思われる。scoroditeのCu K α 線の侵入深さは $2\theta=19.8^{\circ}$ で5 μ mであり、生成した粒子径より小さくなるため、詳細は不明であるが吸収効果が強く表れたのではないかとと思われる。同様に、Ⅳの場合でも6h以降で強度の低下がみられるが、TG-DTAの結果よりこの時間ではほぼ全てが結晶化しており、かつ、半値幅は一定であるが、粒子が粗大化しているためと考えられる。

実験Ⅵでは回折強度は1940と高く、水熱合成したscoroditeの回折強度は2760とさらに高い。水熱合成したscoroditeの粒子径は3 μ mであり、吸収効果の影響が小さかったものと考えられる。なお、ⅢおよびⅣの加圧成型した試料については、実験後、XRD分析のために、乳鉢で解砕をしており、このために粒子が小さくなって強度が上がったと思われる。以上のことから、今回のXRD試料の調整方法では、強度から結晶化したことは分かるが、強度の高低から結晶性を判断で

きないものといえる。

半値幅をみると、実験VIでは実験IVと同程度であり、95℃の保持温度であるII, III, Vに比較して160℃の保持温度であるIV, VIでは半値幅が低く、結晶性が高い。160℃では、水熱合成した scorodite の半値幅より若干低く、結晶性が高いことが分かった。

③水溶液中での結晶化

pH 1 から 6 のいずれの溶液で保持した場合でも、XRD 測定より結晶化したといえる。気相中と同様に水溶液中でも結晶化が進行することがわかった。回折強度は、保持 pH が低いほど高かった。また、気相で生成した場合より、回折強度はかなり高いものとなっていた。すなわち、強度からみた結晶性は水溶液中で保持した場合の方が高くなり、pH が高くなるにつれ結晶性は低くなることがわかった。半値幅をみると、気相で生成した場合が最も低い値を示し、水溶液中で生成した場合ではほとんど差はなく高い値を示した。すなわち、半値幅からみた結晶性は気相雰囲気で保持した方が高くなり、pH が高くなっても結晶性は変化しないことがわかった。

SEM観察より、pH 1では直径5μmの表面が滑らかな塊となっており、1μm程度の粒はみられなかった。pH 2.5では直径20μm程度の球状の塊と非晶質ヒ酸鉄と同じ形状の直径1μm程度の粒も一部みられた。pH 4とpH 6ではほぼ同じであり、非晶質ヒ酸鉄と同じ形状の直径1μm程度の粒が多く見られ、一部に厚さ50nm程度の板状の結晶が直径10μm程度の球状に凝集しているものがみられた。以上より、保持pHが高くなるにつれ1μm程度の粒が多くみられるようになり、板状の結晶となることがわかった。

これらのことより、水溶液中では pH が低くなると非晶質が溶解するため、相対的に結晶の量が増えXRD強度が高くなったと考えられる。結晶化した部分については半値幅に変化がなかったため、結晶性は同等であったと考えられる。なお、気相で生成した場合に比較して水溶液中で生成したものの半値幅が広く結晶性が低かったのは、水溶液中では特に攪拌していたこともあり、粒子間の接触が少なく比表面積減少による結晶化の促進効果が弱かったためであると考えられる。

(4) まとめ

オートクレーブを用いた水熱合成実験、高濃度溶液での種結晶上への成長実験、気相および液相中での非晶質ヒ酸鉄の結晶化実験を実施し、以下の知見を得た。

- ①オートクレーブを用いた水熱合成でも溶液濃度によって結晶の大きさが変わる。
- ②高濃度溶液95℃での結晶化は、Fe/As比が1.5より1.0の方が進行しやすく、pH 1.0、1.25、1.5の順で結晶化が進みやすい傾向を示した。すなわち過飽和度が低いと結晶化が

進みやすく、これは非晶質の生成と溶解あるいは結晶化と関連していると考えられた。

- ③種結晶上でも反応初期は非晶質が晶出し、種結晶上で結晶化することがわかった。
- ④結晶化も複数の状態があり、時間が経つと単結晶化が見られた。
- ⑤非晶質ヒ酸鉄は乾燥雰囲気の場合、結晶化しない。粒子の大きさは変化しない。
- ⑥水蒸気飽和雰囲気では、95℃でも160℃でも結晶化する。
- ⑦加圧成形することで水蒸気飽和雰囲気での結晶化の開始が早くなる。
- ⑧温度の上昇により結晶化の開始と結晶性の向上速度が上がる。160℃、3h以上では水熱合成した試料と同程度の結晶性を示した。
- ⑨脱水処理した試料でも水蒸気飽和雰囲気での結晶化する。
- ⑩結晶化の開始と粒子が粗大化が開始する時間は一致していた。粗大化によって比表面積を低減することが結晶化に寄与していることが示唆された。
- ⑪非晶質ヒ酸鉄は pH 1から 6 の溶液中でも95℃で結晶化した。水蒸気飽和雰囲気より結晶の割合が低く、結晶性も若干低かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ①Hideyuki Itou, Tomio Takasu and Yasunori Ueno, "Crystallization of the Amorphous Ferric Arsenate in the Saturated Steam Atmosphere", High Temperature Materials and Processes, Vol. 30, Nos. 4 & 5, (2011)

[学会発表] (計2件)

- ① 栗田幸之助、非晶質ヒ酸鉄の結晶化、資源・素材学会平成22年度秋季大会ポスター発表、2010年9月13日、福岡市
- ② 伊藤秀行、非晶質ヒ酸鉄の結晶化、資源・素材学会平成21年度秋季大会研究・業績発表講演会、2009年9月9日、札幌市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 秀行 (HIDEYUKI ITOU)
九州工業大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：90213074

(2) 研究分担者

高須 登実男 (TOMIO TAKASU)
九州工業大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：20264129