



## ペロブスカイト型酸化物のX線吸収測定

野村勝裕<sup>1</sup>, 星川晃範<sup>2</sup>

1 産業技術総合研究所, 2 茨城大学

キーワード：ペロブスカイト型酸化物,  $\text{CaMnO}_3$ , 白金族金属

### 1. 背景と研究目的

我々は、白金族金属 (PGM) の新規回収方法として、PGM をペロブスカイト型酸化物に吸蔵させる方法を提案している<sup>[1]</sup>。この方法は、空気中、接触 (または非接触) 状態での加熱により PGM を不可逆的にペロブスカイト型酸化物に吸蔵可能であり、ペロブスカイトに吸蔵された PGM は王水以外の濃塩酸などにも溶解可能であるという特徴を持つ。これまでに、PGM の中でも特に溶解が困難な Ir, Ru について、 $\text{CaMnO}_3$  ペロブスカイト型酸化物粉末との混合物を空気中、900~1200 °Cで焼成することにより、Ir (又は Ru) 含有ペロブスカイト型酸化物を含む混合物が得られ、当該混合物は熱濃塩酸に容易に溶解することを報告している<sup>[2]</sup>。本研究では、ペロブスカイト型酸化物  $\text{CaMnO}_3$  粉末と Ir 粉末との反応生成物中における Mn 及び Ir の価数を明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験内容

$\text{CaMnO}_3$  粉末と Ir 粉末とを 90:10 mass% (= 92.4:7.6 mol%) の割合で混合し、空気中、900~1200 °Cで 10 時間焼成した。得られた反応生成物について、X線回折 (XRD) 測定データのリートベルト解析による結晶相の同定、定量、及び構造精密化を行った<sup>[2]</sup>。あいちシンクロトロン光センター-BL11S2において Mn K 端、及び Ir L 端について透過法による X線吸収測定を行い、Mn 及び Ir の価数を評価した。

### 3. 結果および考察

XRD データのリートベルト解析により、焼成後試料は  $\text{CaMnO}_3$  と比べて格子定数・格子体積の増加、及び  $\text{CaMn}_2\text{O}_4$  相の析出が確認された。これらより、Mn サイトに Ir が置換固溶したことが推定された<sup>[2]</sup> (酸素 6 配位イオン半径:  $\text{Mn}^{4+} = 0.530 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ir}^{3+} = 0.68 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ir}^{4+} = 0.625 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ir}^{5+} = 0.57 \text{ \AA}$ )<sup>[3]</sup>。一例として、950 °C焼成後試料 (反応生成物) の Mn K 端、及び Ir L 端の XANES スペクトルを図 1(a)及び(b)に示す。図 1(a)より、焼成後試料の Mn の価数は参照試料  $\text{CaMnO}_3$  のそれよりも低価数であることが示唆された。また、図 1(b)より、焼成後試料の Ir の価数は参照試料  $\text{IrO}_2$  の価数よりも高価数であり、参照試料  $\text{Sr}_2(\text{Y},\text{Ir})\text{O}_6$  の価数よりも低価数であることが示唆された。

### 4. 参考文献

- 野村勝裕、蔭山博之、まてりあ、**52**, 58-63 (2013).
- 野村勝裕、粕谷 亮、成田弘一、資源・素材学会 2018 年度春季大会講演要旨集、3401-11-10 (2018).
- R.D. Shannon, *Acta Crystallographica*, **A32**, 751-767 (1976).

謝辞：本研究は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費 (課題番号 3K163010) により実施された。関係各位に感謝致します。

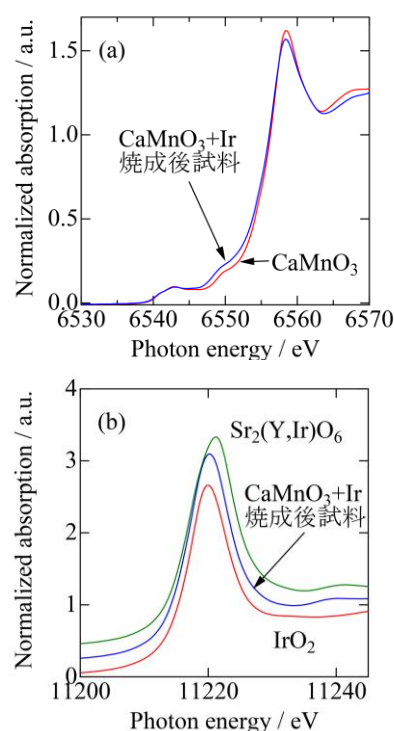


図 1. 焼成後試料の(a) Mn K 端及び(b) Ir L 端の XANES スペクトル