



ペロブスカイト型酸化物塩酸溶解試料の X 線吸収測定

野村勝裕¹, 星川晃範²

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, 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^[1]。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、 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^[2]。本研究では、塩酸に溶解した $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の 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

CaCO_3 (4N)、 MnO_2 (3N) 及び Ir (3N) を所定比で混合後、空気中、1000~1200 °C で 20~180 時間焼成し、 $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) を合成した。得られた粉末試料について、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。得られた粉末試料を濃塩酸に溶解した。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 端について蛍光法、及び透過法による X 線吸収測定を行い、塩酸溶液中の 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、 $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ir}_x)\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) の回折図形は GdFeO_3 型直方晶系ペロブスカイト型構造で指数付け出来ることが分かった。Ir 量の増加とともに格子定数・格子体積の増加が確認された。このことは、Mn サイトに Ir が置換固溶したことを示唆する (酸素 6 配位イオン半径: $\text{Mn}^{4+} = 0.530 \text{ \AA}$, $\text{Ir}^{3+} = 0.68 \text{ \AA}$, $\text{Ir}^{4+} = 0.625 \text{ \AA}$, $\text{Ir}^{5+} = 0.57 \text{ \AA}$)^[3]。塩酸溶液中における Mn K 端、及び Ir L 端の XANES スペクトルから、塩酸溶液中では、組成に依らず、Mn の価数は参照試料 MnO のそれとほぼ一致する 2 価であり、Ir の価数は参照試料 IrCl_3 のそれとほぼ一致する 3 価であることが示唆された。

4. 参考文献

1. 野村勝裕、蔭山博之、まてりあ、**52**, 58-63 (2013).
2. 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).
3. R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).