

R1518

Ca(Mn_{1-x}Ru_x)O₃系ペロブスカイト型化合物の放射光 XAFS 測定SR-XAFS measurements of Ca(Mn_{1-x}Ru_x)O₃ perovskite-type compounds野村 勝裕^a, 蔭山 博之^a, 光原 圭^b, 太田 俊明^bKatsuhiko Nomura^a, Hiroyuki Kageyama^a, Kei Mitsuhara^b, Toshiaki Ohta^b^a産業技術総合研究所電池技術研究部門, ^b立命館大学 SR センター^aResearch Institute of Electrochemical Energy, AIST, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Ca(Mn_{1-x}Ru_x)O₃ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) ペロブスカイト型化合物 (CMRO) は、熱濃塩酸に易溶である。本研究では、CMRO の塩酸溶解メカニズムを明らかにするため、粉末 XRD データのリートベルト解析による平均構造の検討、並びに放射光 XAFS 及び実験室型 XAFS を用いた Ca、Mn、及び Ru の価数、及びこれら金属周りの局所構造の検討を行った。その結果、CMRO 中の Mn 及び Ru は Mn^{3+/4+}-Ru^{4+/5+} の酸化還元対として存在することが明らかになり、このことが CMRO の塩酸への可溶性に関与していると推定された。

Ca(Mn_{1-x}Ru_x)O₃ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) perovskite-type compounds (CMRO) dissolve readily in hot concentrated HCl. To make clear the mechanism of dissolution of CMRO into HCl, the averaged structures of CMRO were investigated by Rietveld refinements of powder XRD data as well as the valences of Ca, Mn, and Ru and the local structures around these metals were evaluated by SR- and laboratory-XAFS analyses. It was revealed that the Mn and Ru in CMRO exist as the redox pairs of Mn^{3+/4+}-Ru^{4+/5+}, which is expected to be involved in HCl solubility of CMRO.

Keywords: Ca(Mn_{1-x}Ru_x)O₃ perovskites, Ca K-XANES, Ru L-XANES, Mn K-XANES

背景と研究目的: 金属回収技術のブレークスルーには、回収プロセスにおいて、貴金属廃材に含まれる貴金属 (特に Ru, Rh, Ir) を、回収処理工場において簡便に利用できる、塩酸に易溶な化合物に変換する技術の開発が必要不可欠である。我々は、これまでに、RuO₂、CaCO₃、MnO₂ を混合し、空气中、1000℃以上で焼成することにより、Ca(Mn_{1-x}Ru_x)O₃ 系ペロブスカイト型化合物が形成され、 $x = 0.1, 0.3, 0.5$ 組成化合物 (CMRO) については、熱濃塩酸に易溶なことを見出している。本研究では、CMRO の塩酸溶解のメカニズムを明らかにするため、粉末 XRD データのリートベルト解析による平均構造の検討、並びに放射光 XAFS 及びラボ XAFS を行いた Ca、Mn、及び Ru の価数、及びこれら金属周りの局所構造の検討を行った。

実験: RuO₂ (3N)、CaCO₃ (4N)、及び MnO₂ (3N) を Ca(Mn_{1-x}Ru_x)O₃ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 組成の陽イオン比となる様に秤量し、遊星ボールミルを用いて湿式混合した。得られた原料混合物を 0.2MPa で一軸プレス成形し、空气中、

1000℃で10~40時間焼成した。反応生成物を粉砕し、空气中、25℃で、Cu-K α 線を用いた XRD測定を行った。リートベルト解析により、反応生成物の同定・定量を行うとともに、格子定数、及び結晶構造パラメータを精密化した。CMRO中のCa、Mn、及びRuの価数、及びこれら金属周りの局所構造を明らかにするため、室温でXAFS測定を行った。Ca K吸収端及びRu L吸収端については立命館大学SRセンターのビームライン BL-13で、Mn K吸収端については実験室型XAFS装置 (Technos EXAC-820) で測定を実施した。

結果、および、考察: 粉末 XRD データのリートベルト解析の結果、40時間焼成によって得られた各反応生成物は、目的組成の CMRO ($x = 0.1, 0.3, 0.5$ 、いずれも GdFeO₃ 型ペロブスカイト型構造、結晶系: 斜方晶系、空間群: *Pnma* (No.62) [1]) を 91mol%以上含むことが分かった[2]。

Fig. 1 に、粉末 XRD データのリートベルト解析結果に基づき計算された、CMRO を構成する Ca、Mn 及び Ru 陽イオンの bond valence

sum (BVS) の組成依存性を示す。Ru 含有量 (x) の増加とともに、Ca の BVS は 2.11 から 2.12 まで 0.01 増加した。一方、Mn の BVS は 3.93 から 3.52 まで 0.41、Ru のそれは 4.89 から 4.38 まで 0.51、それぞれ減少した。各組成における (Mn, Ru) サイトの BVS の加重平均値 (図中▲で表示) は 4.02 ($x = 0.1$)、3.94 ($x = 0.3$)、3.95 ($x = 0.5$) であった。

全電子収量法による、CMRO、 $\text{Sr}_2(\text{Y,Ru})\text{O}_6$ 、及び CaRuO_3 の Ru L_3 端 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。Ru 含有量 (x) の増加とともに、2 本のピークの分裂が少なくなり、いずれも低エネルギー側にシフトすることが分かる。これは、 x の増加とともに Ru の価数が +5 価から +4 価に近づくことを示唆する [1, 3]。

Fig. 3 に CMRO、 CaMnO_3 、及び GdMnO_3 の Mn K 端 XANES スペクトルを示す。Ru 含有量 (x) の増加とともに、ピークが低エネルギー側にシフトし、Mn の価数が +4 価から +3 価に徐々に近づくことを示唆している [1, 4]。

CMRO の Ca K 端 XANES スペクトルについては、組成変化に伴う明瞭で系統的なピークシフトは見出されなかった。

XRD 及び XAFS 分析により、CMRO 中の Mn 及び Ru は $\text{Mn}^{3+/4+}$ - $\text{Ru}^{4+/5+}$ の酸化還元対として存在することが明らかになった。このことが、CMRO の塩酸への可溶性に関与していると推定される。

文献

- [1] Q. Zhou, B.J. Kennedy, Z. Zhang, L-Y. Jang, and B. Aitken: *Chem. Mater.*, **21**, 4203 (2009).
- [2] 野村勝裕、蔭山博之、光原 圭、太田俊明、第 51 回 X 線分析討論会講演要旨集、pp.103-104、(姫路・西はりま地場産業センター) (2015).
- [3] Z. Hu, H. von Lips, M.S. Golden, J. Fink, G. Kaindl, F.M.F. de Groot, S. Ebbinghaus, and A. Reller, *Phys. Rev.*, **B61**, 5262 (2000).
- [4] G. Subias, J. Garcia, M.G. Proietti, and J. Blasco, *Phys. Rev.*, **B56**, 8183 (1997).

論文・学会等発表

- [1] 野村勝裕、蔭山博之、光原 圭、太田俊明、第 51 回 X 線分析討論会 (ポスター発表) (姫路・西はりま地場産業センター) (2015).

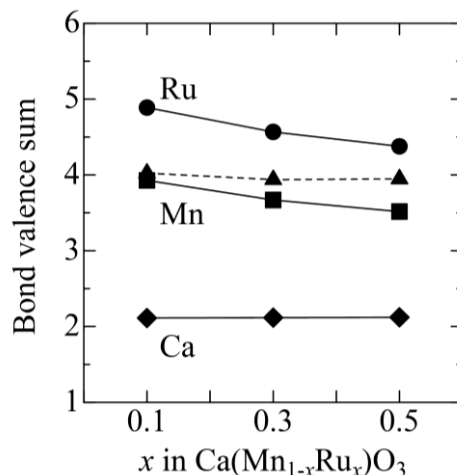


Fig. 1. Bond valence sums (BVSs) of Ca (◆), Mn (■), and Ru (●) ions, as well as weighted average BVS of (Mn,Ru) sites (▲) in $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) (CMRO) based on Rietveld refinements.

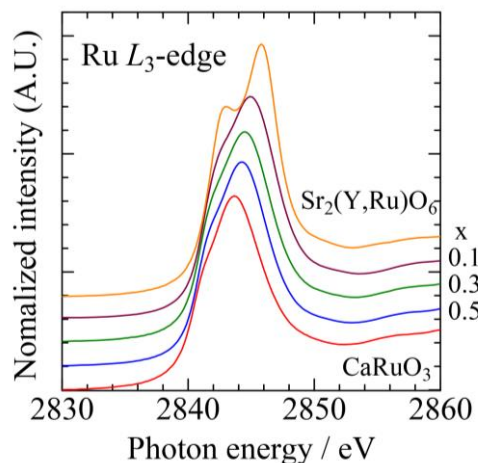


Fig. 2. Ru L_3 -edge XANES spectra using a total electron yield method for $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) (CMRO), $\text{Sr}_2(\text{Y, Ru})\text{O}_6$, and CaRuO_3 .

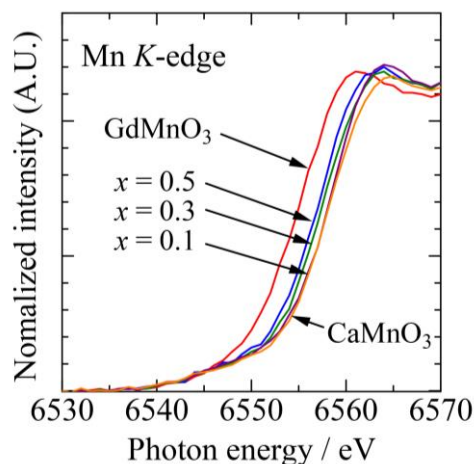


Fig. 3. Mn K -edge XANES spectra for $\text{Ca}(\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) (CMRO), CaMnO_3 , and GdMnO_3 .