

【課題番号】 2007B1843

【課題名】 水溶液中のジルコニウム塩化物の EXAFS 解析

【実験責任者】 第一稀元素化学工業株式会社 高崎 史進

【使用ビームライン】 BL14B2

【緒言】

ジルコニウム塩化物は、水溶性高分子の架橋剤、(複合)酸化物粉などに利用される重要な化学工業原料である。ジルコニウム塩化物の種類によって、水溶性高分子に対する架橋反応の活性が異なることが経験的に知られている。これにはジルコニウム塩化物の水溶液中の構造が関わっていると考えられるが、詳細はわかっていない。ジルコニウム塩化物の製品の特性を改良していくためには、ジルコニウム塩化物の水溶液中の構造を解明し、その要因を特定することが必要である。

ジルコニウム塩化物の溶存化学種は Zr 濃度、Cl 濃度および pH によって、重合を伴う加水分解を起こし、その溶存構造が変化する。オキシ塩化ジルコニウムの結晶($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)の水溶液については、 $[Zr] = 2M$ の水溶液中において Zr 原子が四角形の頂点に位置し、それらが二重の-OH-で架橋された構造となっている四量体の化学種の存在が提案されている[1]。また、XAFS 分析法によって $[Zr] = 0.1M$ のオキシ塩化ジルコニウム水溶液中に Zr の重合体の存在が確認され、その重合度が水溶液の塩酸濃度によって変化することが示唆された[2]。

しかし、特に産業利用上重要である Cl/Zr モル比 2 未満のジルコニウム塩化物水溶液、 $Zr(OH)_xCl_{(4-x)}$ ($x > 2$)、に関する詳細な研究は行われていない。

本研究では、Cl/Zr モル比と Zr 濃度を変化させたジルコニウム塩化物水溶液の EXAFS 解析によって、Zr 溶存化学種の構造の違いについて検討した。

【実験】

まず、オキシ塩化ジルコニウム($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 、三津和化学薬品(株)、特級)を水に溶解する、または、塩酸(SAJ、1 級)中へ炭酸ジルコニウム(第一稀元素化学工業(株)、商品名:炭酸ジルコニール)を添加することによってジルコニウム塩化物水溶液を得た。つぎに、得られた塩化物水溶液を水で希釈し、EXAFS 測定用の試料とした。オキシ塩化ジルコニウム結晶とジルコニウム塩化物水溶液について、BL14B2 において透過法 QXAFS によって Zr-K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。測定試料とその化学組成を Table1 に示す。

Table1 測定試料とその化学組成

試料コード ^a	原料	Cl/Zr モル比	Zr(M)	Cl(M)	pH
1	オキシ塩化ジルコニウム	2	結晶		—
2	炭酸ジルコニウム+塩酸	0.7	0.01	0.007	2.8
3	炭酸ジルコニウム+塩酸	0.7	0.1	0.07	2.1
4	炭酸ジルコニウム+塩酸	0.7	0.5	0.35	1.4
5	炭酸ジルコニウム+塩酸	0.7	1	0.7	1.2
6	炭酸ジルコニウム+塩酸	0.7	2	1.4	0.8
7	炭酸ジルコニウム+塩酸	1.5	0.01	0.015	2.2
8	炭酸ジルコニウム+塩酸	1.5	0.1	0.15	1.3
9	炭酸ジルコニウム+塩酸	1.5	0.5	0.75	0.8
10	炭酸ジルコニウム+塩酸	1.5	1	1.5	0.5
11	炭酸ジルコニウム+塩酸	1.5	2	3	0.2
12	炭酸ジルコニウム+塩酸	2	0.01	0.02	2.0
13	炭酸ジルコニウム+塩酸	2	0.1	0.2	1.1
14	炭酸ジルコニウム+塩酸	2	0.5	1	0.6
15	炭酸ジルコニウム+塩酸	2	1	2	0.3
16	炭酸ジルコニウム+塩酸	2	2	4	—
17	オキシ塩化ジルコニウム	2	0.01	0.02	2.0
18	オキシ塩化ジルコニウム	2	0.1	0.2	1.0
19	オキシ塩化ジルコニウム	2	0.5	1	0.5
20	オキシ塩化ジルコニウム	2	1	2	0.2
21	オキシ塩化ジルコニウム	2	2	4	—

【結果】

Fig. 1にCl/Zrモル比 = 0.7、試料1~6のEXAFS振動のフーリエ変換スペクトルを示す。また、Fig. 2にCl/Zrモル比 = 2、試料1および17~21のフーリエ変換スペクトルを示す。Zr濃度、Cl濃度によらず、 $R = 1.5 \sim 2 \text{ \AA}$ および $3 \sim 3.5 \text{ \AA}$ にピークが観測された。

$R = 1.5 \sim 2 \text{ \AA}$ のフーリエ変換スペクトルのピーク(第一ピーク)をO原子、 $R = 3 \sim 3.5 \text{ \AA}$ のピーク(第二ピーク)をZr原子の散乱によるものと仮定して解析を行った。

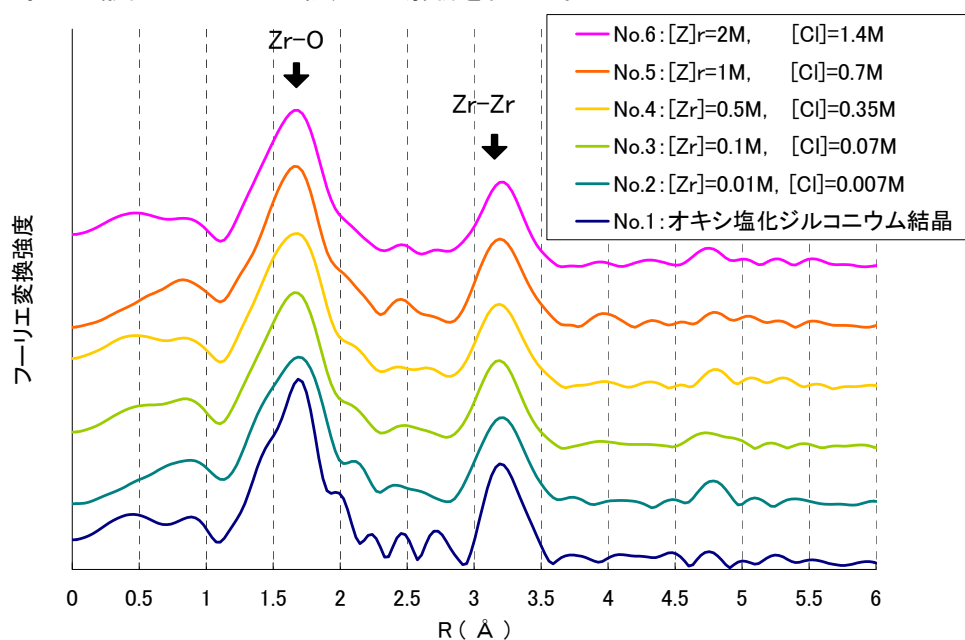


Fig. 1 Cl/Zrモル比 = 0.7のジルコニウム塩化物水溶液のフーリエ変換スペクトル

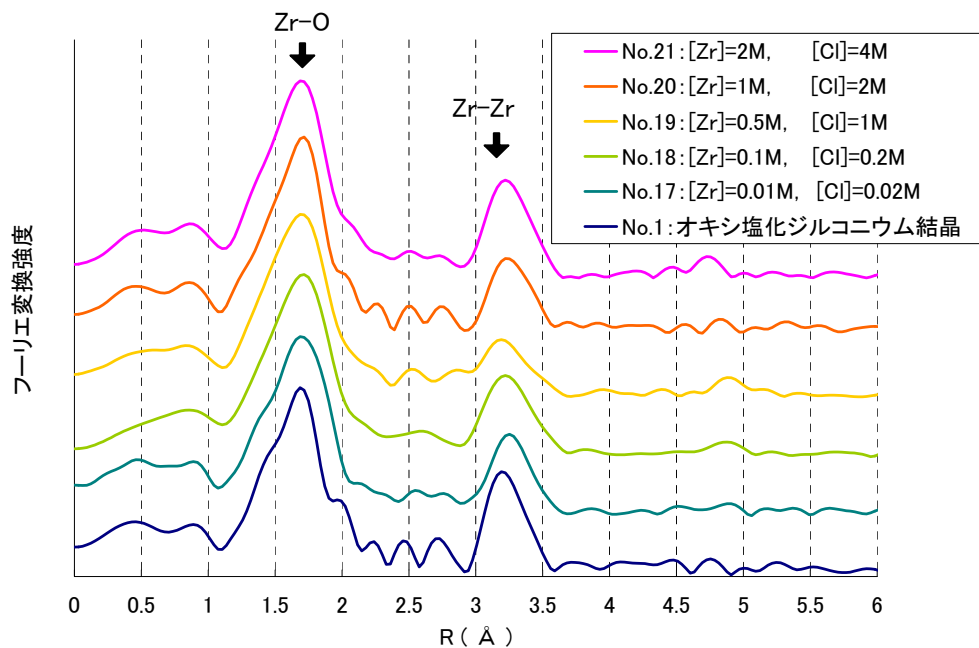


Fig. 2 Cl/Zr モル比 = 2 のジルコニウム塩化物水溶液のフーリエ変換スペクトル

EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルの第一ピークのカーブフィットによって求めた各 Cl/Zr モル比のジルコニウム塩化物水溶液の Zr-O 配位数 N および配位距離 R をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

フーリエ変換スペクトルの第二ピークのカーブフィットによって求めた、各 Cl/Zr モル比のジルコニウム塩化物水溶液の Zr-Zr 配位数 N および配位距離 R をそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

Zr-O 配位に関して、塩化物水溶液の Cl/Zr モル比や Zr 濃度による配位数 N および配位距離 R の大きな変化はなかった (Fig. 3、Fig. 4)。

Zr-Zr 配位に関して、Cl/Zr モル比 = 1.5 および 2 の塩化物水溶液で Zr 濃度に依存した配位数 N の大きな変化が見られた一方、Cl/Zr モル比 = 0.7 の塩化物水溶液では大きな変化がなかった (Fig. 5)。Cl/Zr モル比 = 1.5 および 2 の塩化物水溶液では Zr-Zr 配位数 N に連動するような配位距離 R の変化が見られた (Fig. 6)。

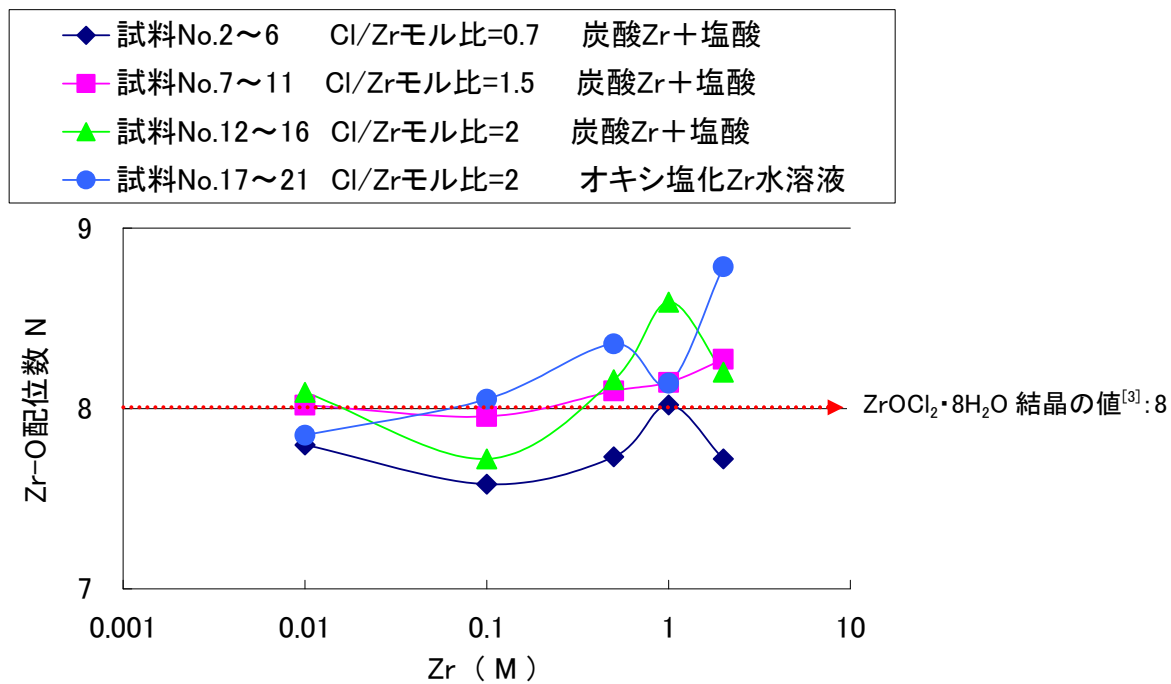


Fig. 3 各 Cl/Zr モル比のジルコニウム塩化物水溶液の Zr 濃度と Zr-O 配位数の関係

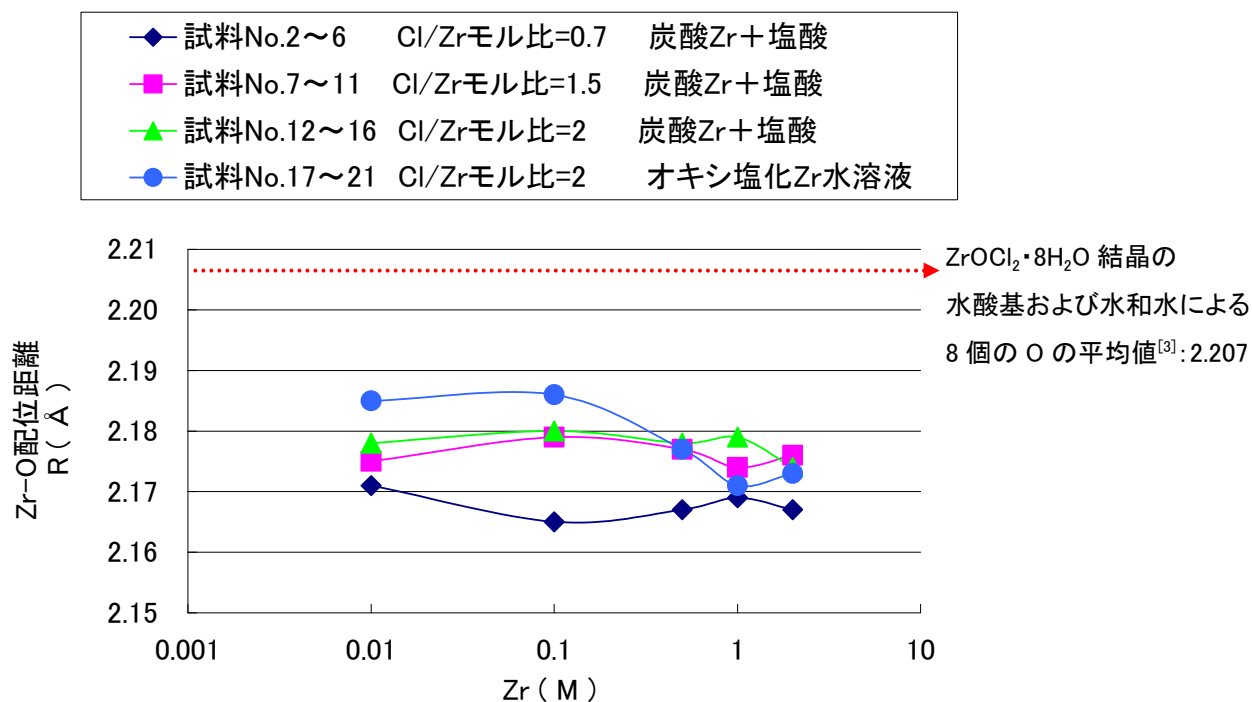


Fig. 4 各 Cl/Zr モル比のジルコニウム塩化物水溶液の Zr 濃度と Zr-O 配位距離の関係

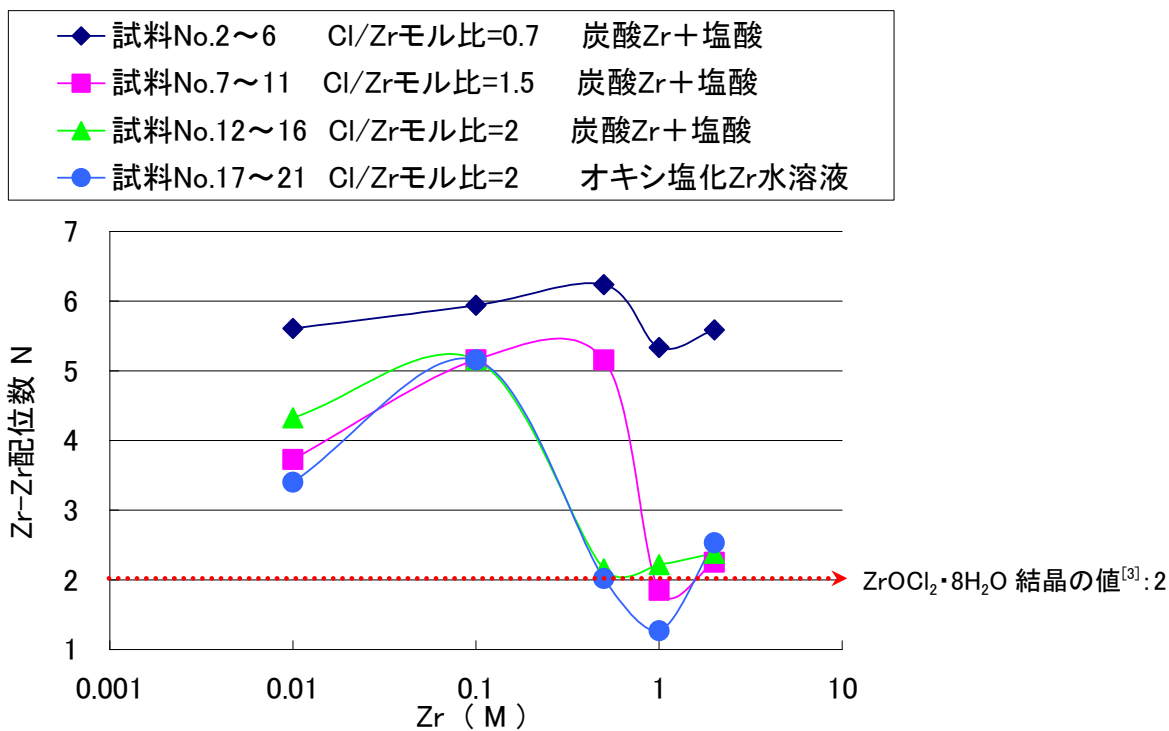


Fig. 5 各 Cl/Zr モル比のジルコニウム塩化物水溶液の Zr 濃度と Zr-Zr 配位数の関係

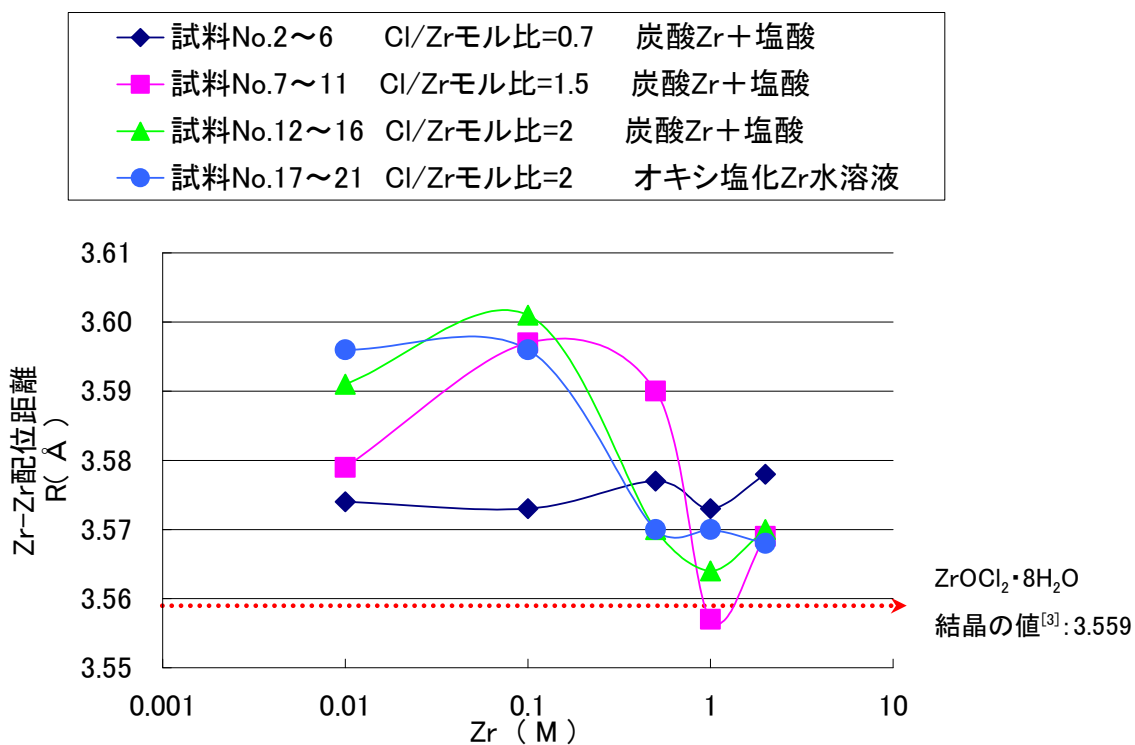


Fig. 6 各 Cl/Zr モル比のジルコニウム塩化物水溶液の Zr 濃度と Zr-Zr 配位距離の関係

【考察】

オキシ塩化ジルコニウムの結晶については Zr 原子が四角形の頂点に位置した、環状の四量体構造を持つことが報告されている[3]。

Fig. 5 より、Cl/Zr モル比 = 1.5 および 2 の塩化物水溶液において、 $[Zr] = 1, 2M$ のとき、Zr-Zr 配位数 N はオキシ塩化ジルコニウム結晶の理論配位数と同じ 2 程度であり、フーリエ変換スペクトルの形状も似ている (Fig. 2 の No.1 と No.20, 21) ことから、Zr 溶存化学種はオキシ塩化ジルコニウムの結晶と同様の四量体であると推測される。そして、0.5M から 0.01M にかけての Zr 濃度低下に伴う N の増加は、水による希釈によって加水分解して上記四量体同士が OH を介して重合したためと考えられる。

本研究において、 $[Zr] = 0.1M$ のオキシ塩化ジルコニウム結晶の水溶液で Zr-Zr 配位数 $N = 5.2$ であった。これは、オキシ塩化ジルコニウムの結晶の理論値 $N = 2$ よりも明らかに大きく、上記のように四量体同士の重合が進んだ結果であることが推測されるが、同濃度のオキシ塩化ジルコニウム水溶液で $N = 1.6, 2.2^{[2]}$ や $N = 1.8^{[4]}$ が報告されている。Fig. 5 のように、Zr-Zr 配位数は $[Zr] = 0.1 \sim 1M$ にかけて急激に変化したことから、Zr-Zr 配位数は $[Zr] = 0.1M$ 付近では微小な Zr 濃度差に敏感に反応し Zr-Zr 配位数が大きく変化する可能性が考えられる。今後、この Zr 濃度付近でさらに詳細な検討を行い、Zr 溶存化学種の重合挙動を明らかにする必要があると考えられる。

一方、Cl/Zr モル比 = 0.7 の塩化物水溶液において、Zr-Zr 配位数 N は Zr 濃度に伴って変化せず 5~6 で一定していた。このことから、Cl/Zr モル比 = 0.7 の塩化物水溶液では、希釈によって Zr 溶存化学種同士の重合が起こらないことが示唆された。つまり、Cl/Zr モル比 = 0.7 の塩化物水溶液は高い Zr 濃度ですでに、Cl/Zr モル比 = 2 の塩化物水溶液における $[Zr] \leq 0.1M$ 相当の重合が形成されていると考えられる。

Fig. 7 に Cl/Zr モル比 = 0.7 および Cl/Zr モル比 = 2 の塩化物水溶液のフーリエ変換から切り出した第二ピークの逆フーリエ変換振動を示す。

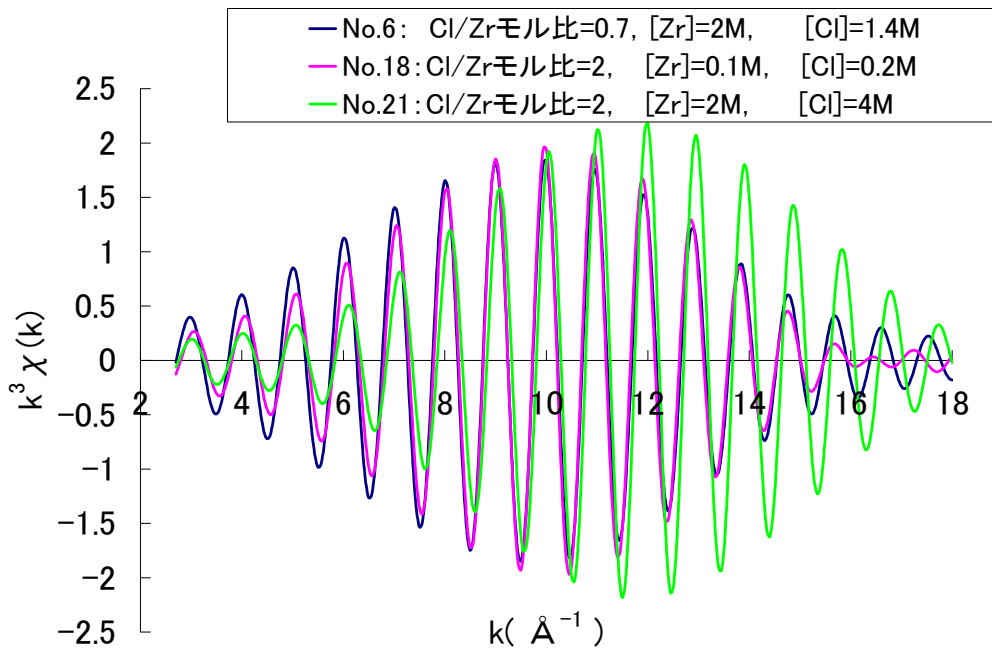


Fig. 7 塩化物水溶液のフーリエ変換スペクトルの第二ピークの逆フーリエ変換振動

No.18([Zr] = 0.1M)の Zr-Zr 配位数は $N = 5.2$ であり、その Zr 溶存化学種は水酸基を介した Zr 原子同士の重合が進んだ化学種として、No.21([Zr] = 2M)中において溶存が推測される Zr 四量体の対極に位置するものである。その両者と No.6 の逆フーリエ変換振動を比較すると、No.6 と No.18 の波形が良く一致していることから、Cl/Zr モル比 = 0.7、[Zr] = 2M の Zr 溶存化学種の構造は Cl/Zr モル比 = 2、[Zr] = 0.1M のそれとよく似た重合が進んだ化学種であることが推測される。これらのことから、Cl/Zr モル比 = 0.7 の水溶液は、pH 及び Zr 濃度にかかわらず、オキシ塩化ジルコニウム水溶液の[Zr] = 0.1M 水溶液と同じ溶存構造をとっていることが示唆される。

Fig. 6 において、Zr 濃度に依存した Zr-Zr 配位距離の変化は、Fig. 5 の Zr-Zr 配位数の挙動と同様の傾向であった。特に、Cl/Zr モル比 = 0.7 の試料 2~6 の Zr-Zr 配位距離は Zr 濃度によらず一定しており、このことから Cl/Zr モル比 = 0.7 の水溶液の溶存化学種の構造が Zr 濃度によらず一定であることが示唆される。

一方、炭酸ジルコニウムを塩酸に溶解して得られた Cl/Zr モル比 = 2 の塩化物水溶液、試料 12~16 の Zr-Zr 配位数 N の挙動は、オキシ塩化ジルコニウムの水溶液と良く似ていた(Fig. 5)。試料 12~16 と Cl/Zr モル比 = 0.7 の試料 2~6 は、炭酸ジルコニウムを溶解するときの塩酸の量が異なる。したがって、高 Zr 濃度においても高い Zr-Zr 配位数を取るかどうかは、炭酸ジルコニウムを溶解するときの塩酸の量によって決定されると考えられる。Cl/Zr モル比 = 1.5 の塩化物水溶液の Zr-Zr 配位数 N の挙動がちょうど Cl/Zr モル比 = 0.7 と 2 の中間程度であったことから、炭酸ジルコニウムを溶解するときの塩酸量で Zr 溶存化学種の構造が制御できる可能性が示唆される。

Cl/Zr モル比 = 0.7 の塩化物水溶液と水溶性高分子の架橋反応機構は未だ不明の部分が多いが、架橋剤に使われる溶液は、この比のものが多く、それがよい理由の一つは、高 Zr 濃度から低 Zr 濃度まで Zr 溶存化学種の構造が変化せず一定していることが、架橋反応活性に関与していることによると考えられる。また、Cl/Zr モル比 = 2 の塩化物水溶液は、Zr 濃度依存の大きな Zr-Zr 配位数変化が起こるため、工業利用上 Zr 濃度依存の重合を考慮する必要がある。本研究の結果、加水分解重合は[Zr] = 0.1~1M 間で起こる可能性が高く、この Zr 濃度領域での Zr 溶存化学種の重合制御がジルコニウム塩化物水溶液を原料とする製品の特性にとって重要であると考えられる。

Zr 溶存化学種の構造制御による製品の特性向上に向けて、Cl/Zr モル比 = 2 の塩化物水溶液において[Zr] = 0.1M~1M 間で Zr-Zr 配位数 N が 2 や 3 を取る状態があり得るのか、また、Cl/Zr モル比 = 0.7 の塩化物水溶液以外で Zr-Zr 配位数 N が Zr 濃度によらず一定なジルコニウム化合物が存在するかどうかなど、ジルコニウム化合物の溶存構造とその要因についてさらに詳細な検討が今後必要であると考えられる。

【結論】

- ・ Cl/Zr モル比 = 0.7 のジルコニウム塩化物水溶液はその Zr 濃度によらずほぼ一定の Zr-Zr 配位数を持つことがわかった。この、変化しにくい特性が、Cl/Zr モル比 = 0.7 のジルコニウム塩化物水溶液の応用特性、例えば水溶性高分子化合物との架橋反応活性などに関わっていると推測される。
- ・ 一方、Cl/Zr モル比 = 1.5 および 2 のジルコニウム塩化物水溶液は[Zr] = 0.1M~1M の間で Zr-Zr 配位数に大きな変化が起こることが確認された。ジルコニウム塩化物水溶液の応用製品の特性向上のために、今後、この Zr 濃度領域での Zr 溶存化学種の重合挙動をより詳しく調べる必要がある。

【参考文献】

- [1] G. M. Muha, P. A. Vaugham, J. Chem. Phys., 33, 194, (1960)
- [2] 小川信明, 阪根英人, 宮永崇史, 松林信行, 池田重良, 分析化学, 35(8), 785 (1986)
- [3] T. C. W. Mak, Can. J. Chem., 46, 3491 (1968)
- [4] Hye-Ryun Cho, Clemens Walther, Anal. Bioanal. Chem., 383, 28-40 (2005)

以上