

【課題番号】2007B1960

【課題名】水溶液中の炭酸ジルコニウムアンモニウムの 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】

炭酸ジルコニウムアンモニウムは、水溶性高分子を架橋する特性があるため、塗料、接着剤、製紙、金属表面処理、バインダー等の用途に利用される産業上重要な材料である[1], [2]。

炭酸ジルコニウムアンモニウムの水溶液では水酸基で架橋された Zr 原子が連なり、その Zr 原子に炭酸イオンが配位した高分子アニオンとして存在すると言われている。その構造モデルを Fig. 1 に示す。また、炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液中の炭酸イオンを過剰とすることで、上記アニオンの分子サイズ分布を制御できることや、増粘やゲル化を起こしやすい特徴を持つ炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の安定性を酒石酸などのキレート剤の添加によって改良できることが知られている[3]。

ANIONIC - ammonium zirconium carbonate - zirconium orthosulphate

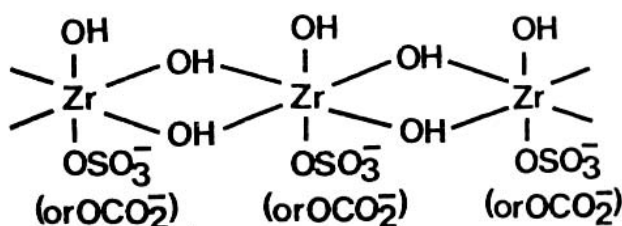


Fig. 1 水溶液中の炭酸ジルコニウムアンモニウムの構造[3]

しかし、炭酸ジルコニウムアンモニウムの応用特性に強く影響すると考えられる上記のような炭酸イオン濃度やキレート剤の配位による炭酸ジルコニウムアンモニウムの構造の変化については、詳細な研究はなされていない。例えば、上記のアニオンへ配位する炭酸イオンを定量的に扱うことができないのが現状である。

炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液という材料をより高度に改良するためには、構造とその要因を明らかにすることが不可欠である。

本研究では、Zr 濃度、炭酸イオン濃度、キレート剤などの添加物濃度を変化させた炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の EXAFS 分析によって、炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液中の Zr 溶存化学種の構造の違いについて検討した。

【実験】

まず、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)、炭酸水素アンモニウム(日産化学工業(株)、商品名:重炭酸アンモニウム)、アンモニア水(大盛化工(株))、酒石酸アンモニウム(昭和化工(株))を所定の比率で混合し、加熱することで数種の炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液を得た。つぎに、得られた炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液を水で希釈した。また、添加物として硫酸アンモニウム(SAJ、1級)、クエン酸アンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウム(SAJ、1級)を加えた溶液も試料として用意した。クエン酸アンモニウムはクエン酸(SAJ、1級)とアンモニア水(大盛化工(株))を NH₃/クエン酸モル比 = 3 で混合して調製した。これらの炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液について、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 No.	CO ₃ /Zr モル比	Zr(M)	CO ₃ (M)	添加物	
				種類	濃度(M)
1	1	0.01	0.01	酒石酸アンモニウム	0.001
2	1	0.1	0.1	酒石酸アンモニウム	0.01
3	1	1	1	酒石酸アンモニウム	0.1
4	1	2	2	酒石酸アンモニウム	0.2
5	2	0.01	0.02	酒石酸アンモニウム	0.001
6	2	0.1	0.2	酒石酸アンモニウム	0.01
7	2	1	2	酒石酸アンモニウム	0.1
8	2	2	4	酒石酸アンモニウム	0.2
9	2	0.01	0.02	無添加	無添加
10	2	0.1	0.2	無添加	無添加
11	2	1	2	無添加	無添加
12	2	2	4	無添加	無添加
13	20	0.1	2	無添加	無添加
14	2	0.1	0.2	硫酸アンモニウム	0.01
15	2	0.1	0.2	硫酸アンモニウム	0.05
16	2	0.1	0.2	クエン酸アンモニウム	0.01
17	2	0.1	0.2	クエン酸アンモニウム	0.05
18	2	0.1	0.2	リン酸水素二アンモニウム	0.01
19	2	0.1	0.2	リン酸水素二アンモニウム	0.05

【結果】

Fig. 2 に試料 1~13 の EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを示す。Fig. 2 におけるフーリエ変換スペクトルの $R = 1.2 \sim 2.2 \text{ \AA}$ の第一配位圏のピークを O の散乱によるものと仮定してカーブフィットを行い、Zr-O 配位数 N および配位距離 R を計算した。

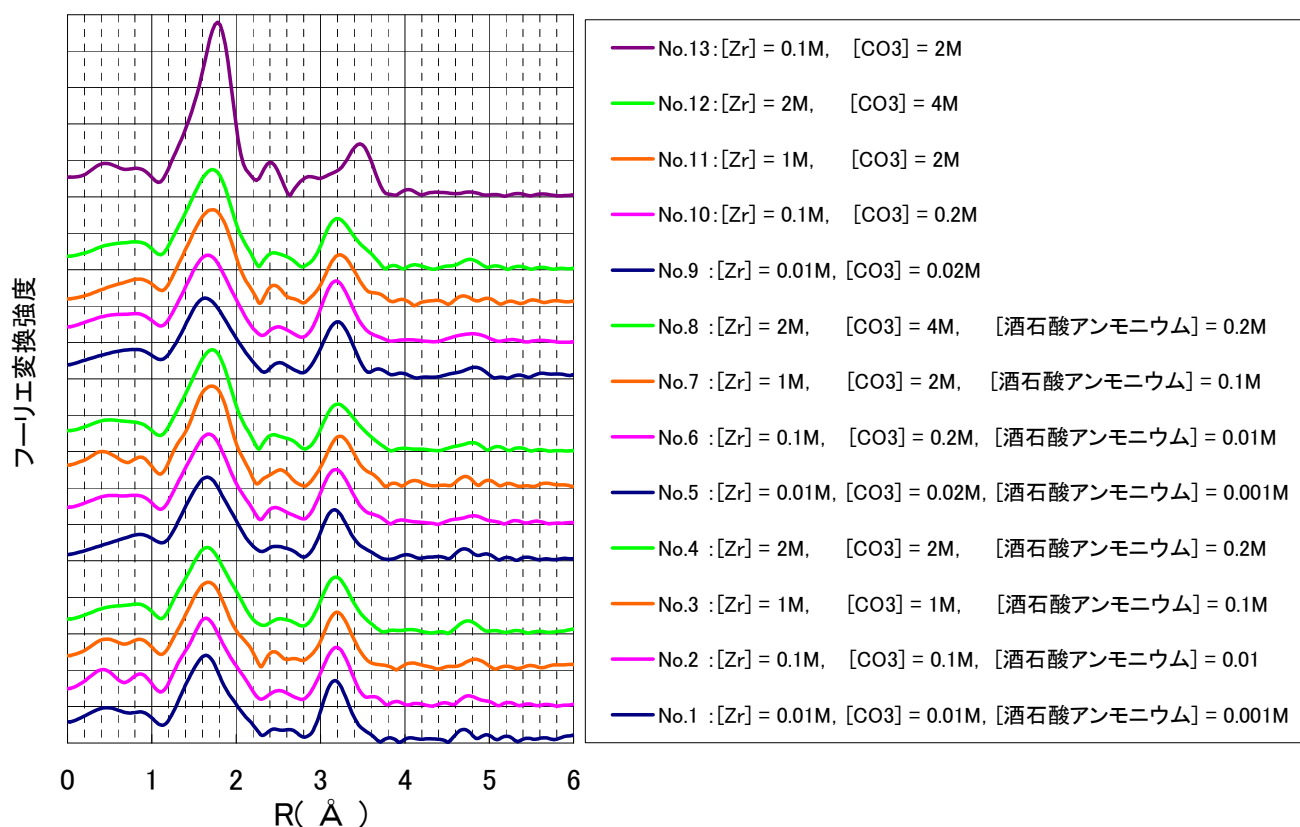


Fig. 2 炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液のフーリエ変換スペクトル

Fig. 3 に炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の Zr 濃度と Zr-O 配位数 N の関係を示す。また、Fig. 4 に炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の Zr 濃度と Zr-O 配位距離 R の関係を示す。

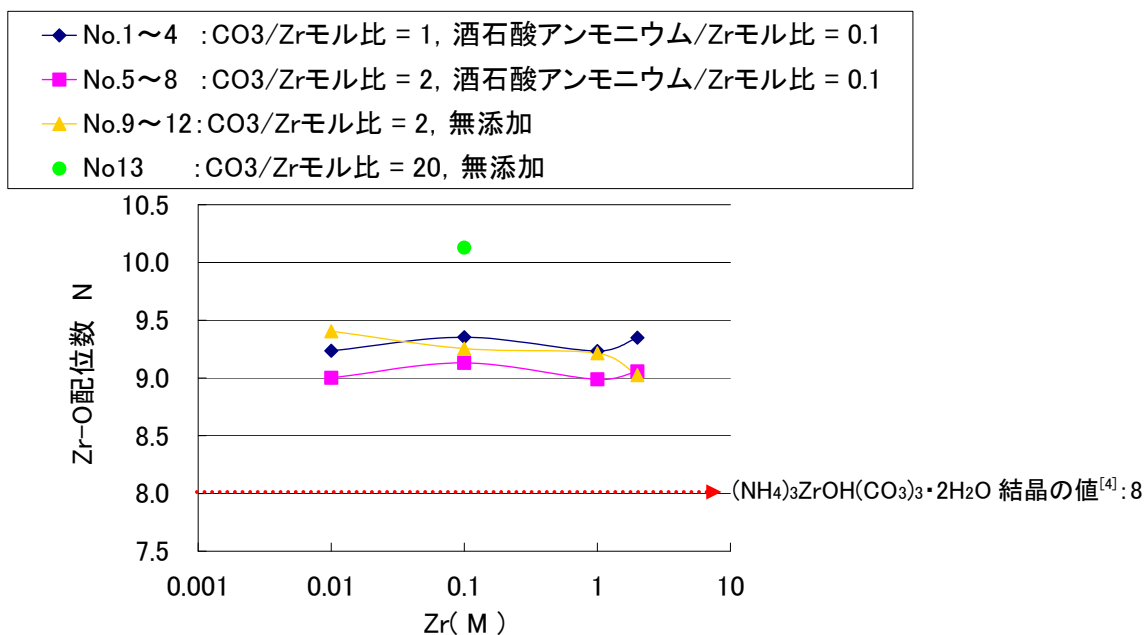


Fig. 3 炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の Zr 濃度と Zr-O 配位数の関係

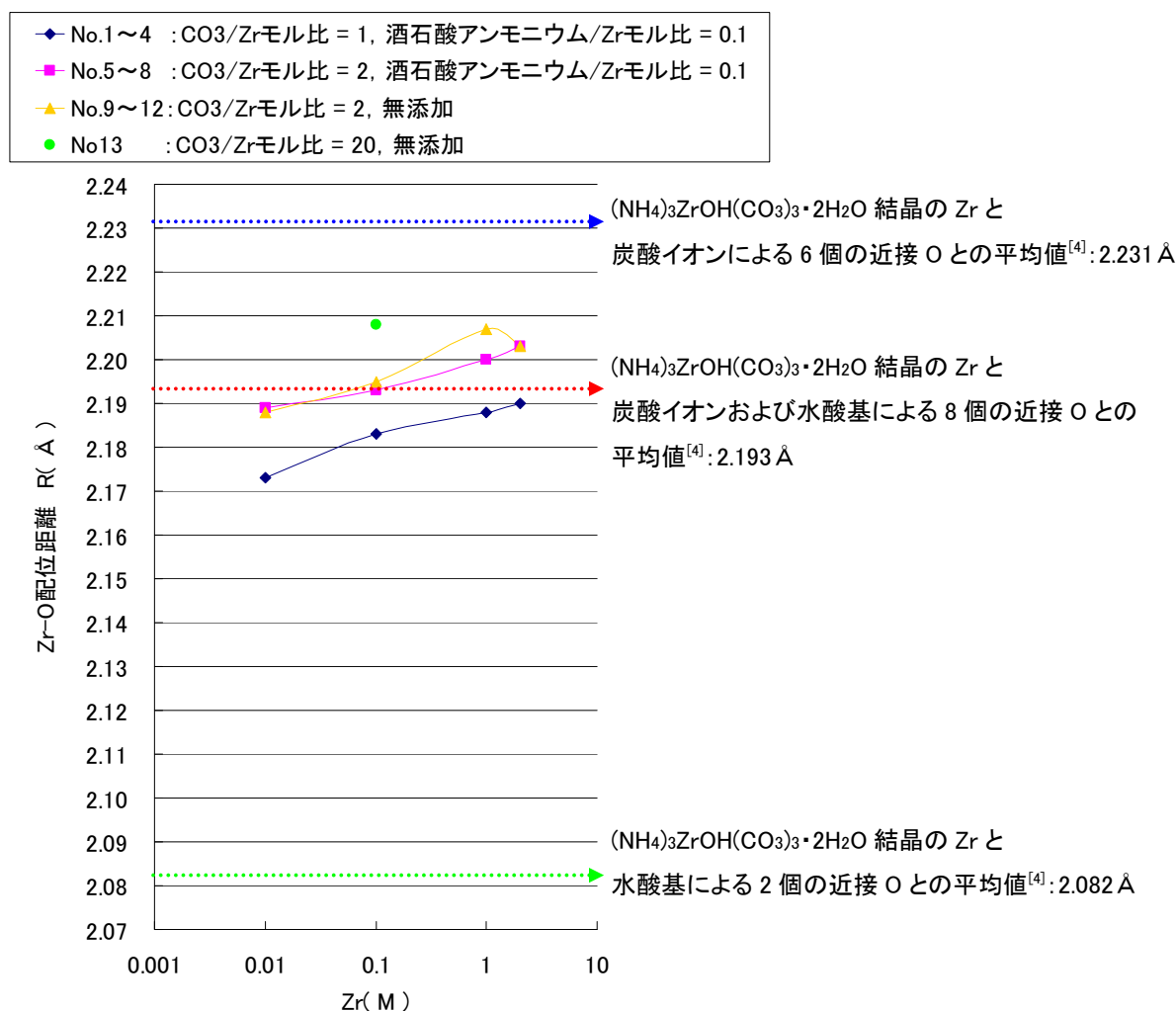


Fig. 4 炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の Zr 濃度と Zr-O 配位距離の関係

大過剰の炭酸イオンを含む試料 No.13 を除く試料の Zr-O 配位数は Zr 濃度、CO₃/Zr モル比、酒石酸アンモニウムの添加に依存せずほぼ一定であった(Fig. 3)。一方、Zr-O 配位距離は Zr 濃度の上昇(= CO₃ 濃度および酒石酸アンモニウム濃度の上昇)にともなって増加した(Fig. 4)。

Fig. 5 に[Zr] = 0.1M の炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液および硫酸アンモニウム、クエン酸アンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムが添加された同 Zr 濃度の試料 No.14~19 の Zr-O 配位距離 R を示す。Zr-O 配位距離の添加物濃度依存は添加物の種類によって異なる傾向だった。特にリン酸水素二アンモニウムの濃度が高くなると Zr-O 配位距離が短くなった。

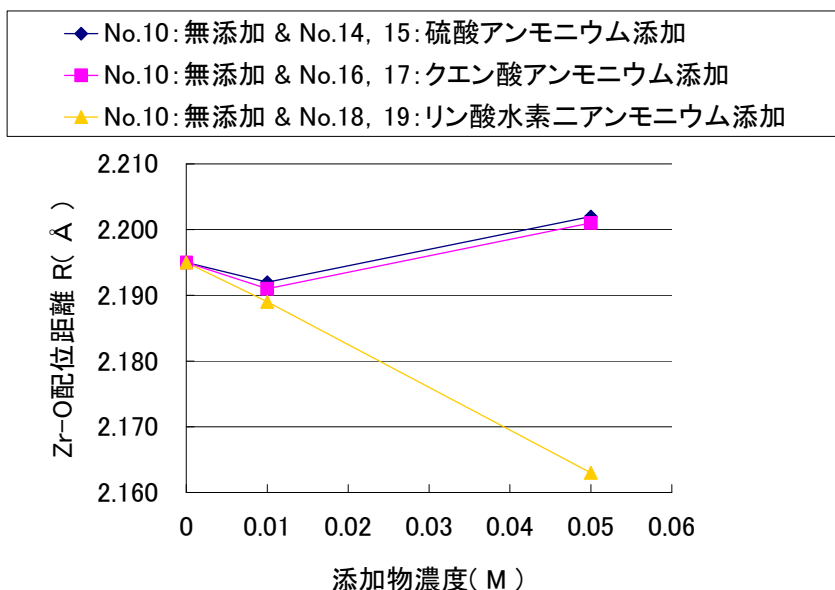


Fig. 5 [Zr] = 0.1M の炭酸ジルコニウムアンモニウムにおける、各添加物濃度と Zr-O 配位距離の関係

【考察】

炭酸ジルコニウムアンモニウムの結晶(NH₄)₃ZrOH(CO₃)₃·2H₂O に関しては、X 線回折によって結晶構造が明らかにされている[4]。この結晶中の構成単位であるジルコニウムの二量体を Fig. 6 に示す。

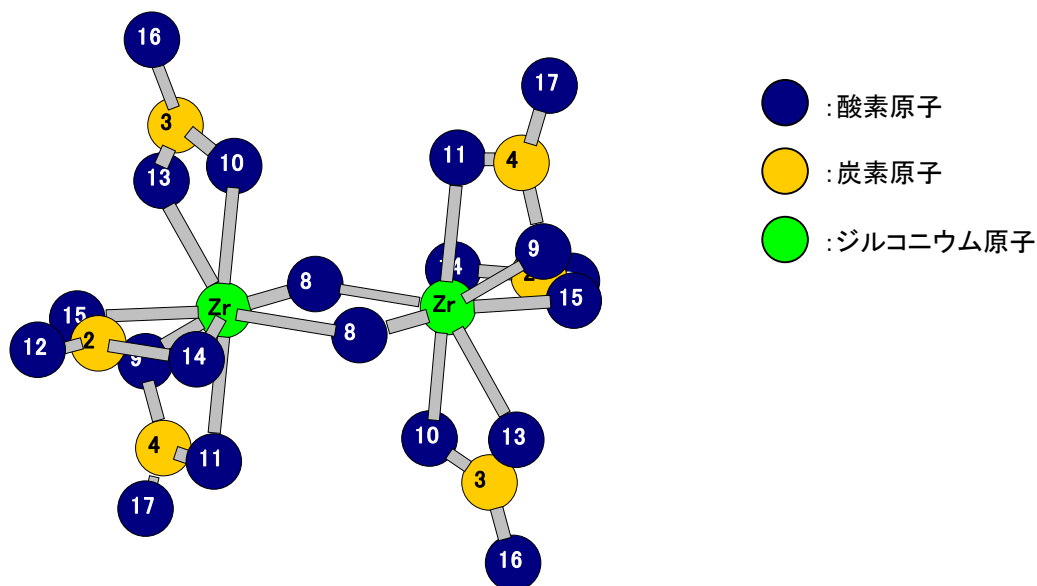


Fig. 6 (NH₄)₃ZrOH(CO₃)₃·2H₂O 結晶中の Zr 二量体の構造[4]

Fig. 6 より、 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶中の Zr 二量体の Zr 原子に二座配位する炭酸イオンの O 原子の Zr-O 配位距離は 2.17~2.26 Å であり平均は 2.23 Å である。一方、Zr 原子同士を架橋している水酸基の O 原子(Fig. 6 の No.8)の Zr-O 配位距離は 2.07 Å と 2.10 Å である。このように、配位の種類によって Zr-O 配位距離が異なっている。

本研究で用いた炭酸ジルコニウムアンモニウムの水溶液中の Zr 溶存化学種の基本構造が、 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のような構造であると仮定すると、Zr 原子同士を架橋する水酸基、水和水、キレートおよび炭酸イオンの各々の配位数によって、EXAFS スペクトルに現れる正味の Zr-O 配位距離が変化するはずである。

このように考えると、Fig. 4 に示された Zr-O 配位距離の Zr 濃度依存性は Zr 濃度の変化によって配位子の種類と配位数が変化したためと推測される。

炭酸ジルコニウムアンモニウム中の Zr 溶存化学種に対する炭酸イオンの配位構造が、Fig. 6 に示された $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶中のジルコニウム二量体と同様であると仮定すると、Fig. 4 における Zr 濃度上昇に伴う Zr-O 配位距離の増大は、水和水や水酸基架橋よりも長い Zr-O 配位距離を持つ炭酸イオンの配位が増加したためと考えられる。 CO_3/Zr モル比 = 20 の試料 13 が特に大きい Zr-O 配位距離を示したことも、Zr-O 配位距離が炭酸イオンの配位の影響を強く受けることを示唆している。

Fig. 3 のように、試料 1~12 の Zr-O 配位数は 9~9.5 でほぼ一定していたが、 CO_3/Zr モル比が最も大きい(= 20)試料 13 の Zr-O 配位数は 10.1 と特に大きかった。上記のように試料 13 の Zr-O の配位距離が特異的に大きかったことを炭酸イオンの配位数が多いためと考え、Zr-O 配位数と炭酸イオンの配位数とは相関する可能性が示唆される。

Fig. 4 のように、試料 6~8 および 10~12 の Zr-O 配位距離は $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶よりも大きいことがわかった。

試料 6~8 および 10~12 の CO_3/Zr モル比は 2 であり、 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶では Zr に対して 3 つの炭酸イオンが二座配位する構造である(Fig. 6)。試料 6~8 および 10~12 の Zr 原子に対する炭酸イオンの配位数が $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶よりも大きくなることはありえない。したがって、試料 6~8 および 10~12 の Zr-O 配位距離が $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶よりも大きかったことを、Zr 原子に対する炭酸イオンの配位数が多いためと結論づけることはできない。このことから、本研究の試料のような炭酸ジルコニウムアンモニウムの水溶液の水和水、Zr 原子同士を架橋する水酸基および炭酸イオンの O 原子と Zr 原子との各々の Zr-O 配位距離は $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶のそれらよりも大きい可能性が考えられる。

Fig. 4 において、 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の水酸基の配位による 2 つの Zr-O 配位距離の平均は 2.08 Å であり、炭酸イオンの配位による 6 個の Zr-O 配位距離の平均は 2.231 Å であり、水酸基および炭酸イオンの配位による 8 個の Zr-O 配位距離の平均は 2.193 Å である。この系で、単純に炭酸イオンと水酸基の配位数比が 0~1 で変化した場合、Zr-O 配位距離は 2.08~2.23 Å の間で差にして最大 0.15 Å 程度変化すると概算されるが、この最大変化量と較べて、試料 1~12 における Zr-O 配位距離の最低値(試料 1: 2.173 Å)と最大値(試料 11: 2.207 Å)の差は 0.034 Å と小さいことから、試料 1~12 間で、Zr 原子に対する炭酸イオン配位数の変化はそれほど大きなものでないとも考えられる。

試料 13 のフーリエ変換スペクトルの 3~4 Å 付近の第二配位圏のピークトップは、他の試料よりも長距離側に存在し、特異的であった(Fig. 2)。これも試料 13 の Zr 原子に対する炭酸イオンの配位数が多い証拠と考えられる。光電子散乱計算ソフト FEFF6L を用いて計算された、 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶における、Zr-K 殻の光電子波の Zr-Zr 間の散乱および炭酸イオンに起因する各散乱経路の多重散乱による EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを Fig. 7 に示す。この計算には、文献[4]で報告されている結晶パラメータを利用した。

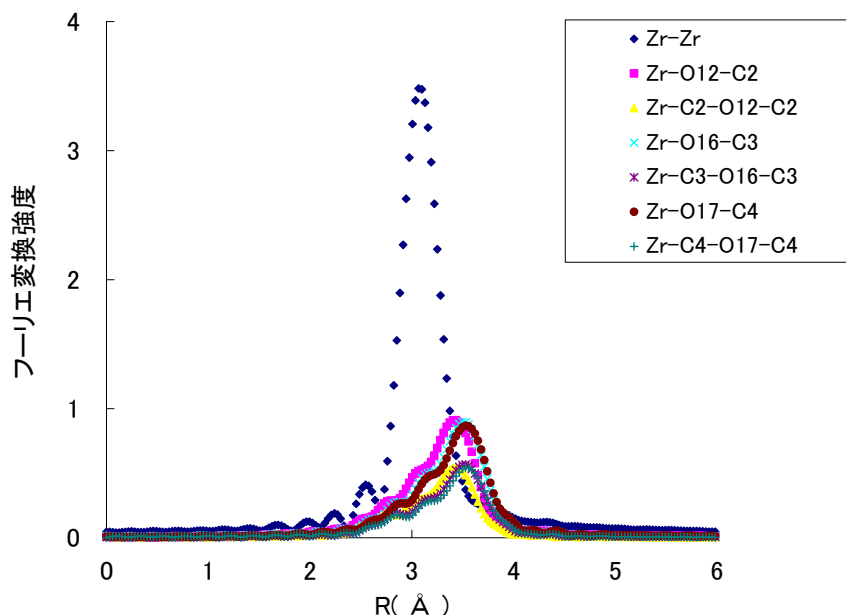


Fig. 7 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 結晶の Zr-K 殻の光電子波の各散乱経路による EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトル(原子の識別は Fig. 6 の標識に従う)

Fig. 7 に示されるように、Zr-Zr の配位が観測される $R = 3 \text{ \AA}$ 付近の第二配位圏では、Zr に配位した炭酸イオンに起因する強い多重散乱がおこるため、Zr に対して一定数以上の炭酸イオンが二座配位している場合は、フーリエ変換スペクトルの第二配位圏のピークは Zr-Zr の配位以外の成分を含んでいると解釈できる。

Fig. 2 で試料 13 のフーリエ変換スペクトルの第二配位圏のピークトップが長距離側にあり、他と比べて特異的であったのは、上記のような炭酸イオンに起因する多重散乱の影響であると考えられる。そのように考えると、試料 13 では Zr に対する炭酸イオンの配位数が他試料よりも多いと考えられる。

Fig. 5 で、試料 10、18 および 19 においてリン酸水素二アンモニウム濃度に伴う Zr-O 配位距離の低下が確認された。リン酸水素二アンモニウムが添加された炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液において、Zr 原子に対して O 原子を介して配位する可能性がある配位子は水、炭酸イオン、水酸基、リン酸化学種と推定される。Fig. 5 におけるリン酸水素二アンモニウム濃度に伴う Zr-O 配位距離の低下には、リン酸化学種の配位数増加か炭酸イオンの配位数低下のいずれの影響が大きいのかを明らかにするためには今後さらに詳細な検討が必要である。

また、Fig. 5 でリン酸水素二アンモニウムの濃度に伴う Zr-O 配位距離の変化が顕著であった一方、硫酸アンモニウムとクエン酸アンモニウムでは濃度依存の Zr-O 配位距離の変化がほとんどなかったように添加物の種類や濃度に対しても Zr-O の配位距離が敏感に反応することがわかった。このことから、配位子の種類および濃度による Zr-O 配位距離を調べることで、配位子の配位能を評価できる可能性が考えられる。まだまだ、検討する必要はあるが、本研究でわかったような、種々配位子の Zr に対する配位能がわかれば、炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液に種々の配位子を添加し、製品としての溶液特性を改良できることになる。

【結論】

- ・ 炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液において溶存化学種のジルコニウム原子に対する炭酸イオンの配位量に起因すると推定される Zr-O 配位距離の変動を観測することに成功した。
- ・ Zr-O 配位距離は炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液への添加物の種類や濃度に対しても差を示した。このことから Zr 溶存化学種への配位子の配位能を Zr-O 配位距離によって評価できる可能性が示唆された。

【参考文献】

- [1] 特開 2006-9121 号公報
- [2] 特許 3796403 号公報
- [3] Ian McAlpine, Coating Conference Proceedings, 1982, 165
- [4] A. Clearfield, Inorganica Chimica Acta 4:1 March, 1970, 166-170

以上