

ジルコニウム塩化物水溶液の EXAFS 構造解析 EXAFS Analysis for Zirconium Chloride Solutions

高崎 史進^a, 小川 信明^b
Fumiyuki Takasaki^a, Nobuaki Ogawa^b

^a第一稀元素化学工業(株), ^b秋田大学工学資源学部

^aDaiichi Kigenso Kagaku Kogyo. CO. LTD.,

^bFaculty of Engineering and Resource Science, Akita University.

Zr 塩化物水溶液において、溶存化学種の重合構造の要因と推測されるジルコニウム濃度、水素イオン濃度および Cl/Zr モル比を変化させた水溶液の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトル構造解析を実施した。各 Zr 濃度における水素イオン濃度および Cl/Zr モル比に伴う Zr-Zr 配位数変化を明らかにした。Zr 濃度、水素イオン濃度および Cl/Zr モル比各々の変化によらず Zr-Zr 配位数が変化しない、構造的に安定な溶存化学種(Zr-Zr 配位数 5~6)を得るための条件は、Cl/Zr モル比がおよそ 0.7 であることがわかった。

キーワード： EXAFS、ジルコニウム、水溶液、構造、重合

背景と研究目的：

Zr 塩化物水溶液は水溶性高分子化合物の架橋剤として製紙などの多様な産業分野で利用される[1]。また、多くのジルコニアセラミックスの原料となる重要な Zr 化合物である。

架橋性能やジルコニアセラミックスの特性には Zr 塩化物水溶液の溶存化学種の構造が大きく影響することが疑われる。Zr 塩化物の応用分野における技術革新のためには溶存化学種の構造制御が重要な技術課題であると考えられる。

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 原子が四角形の頂点に位置し、それらが二重の-OH-で架橋された構造である四量体の溶存化学種が提案されている[2]。また、塩酸濃度に伴って Zr 塩化物水溶液中の溶存化学種の重合度が低下することが報告されている[3],[4]。

2007B 期の EXAFS 構造解析実験において、Cl/Zr モル比の異なる Zr 塩化物水溶液について検討した結果、Zr-Zr 配位数の Zr 濃度および pH 依存性が Cl/Zr モル比によって著しく異なることが判明した。Zr 濃度や pH の変化によっても Zr-Zr 配位数が変化しない、安定な化学種は産業利用上特に有用であると考えられるが、その生成条件の詳細はまだ明らかにされていない。

本研究は、Zr 溶存化学種の構造制御による製品改良を最終目標とし、そのために必要となる広範な要因水準における Zr 塩化物水溶液中の Zr 溶存化学種の構造の解明を目的とする。

実験：

炭酸 Zr (第一稀元素化学工業、 ZrO_2 換算濃度 42 重量%) を塩酸 (シグマアルドリッチジャパン、特級、36.0 重量%) で溶解して、各 Zr 濃度、水素イオン濃度および Cl/Zr モル比の Zr 塩化物水溶液を得た (試料 No.1~25)。

Cl/Zr モル比=0.65 の Zr 塩化物水溶液を上記の手順で作製し、そこへ過塩素酸 (シグマアルドリッチジャパン、特級、70.5 重量%) を添加することによって、Cl/Zr モル比を一定にして、水素イオン濃度のみを変化させた試料を調製した (試料 No.26~28)。また、Cl/Zr モル比=0.65 の Zr 塩化物水溶液へ塩化ナトリウム (片山化学、1 級) を添加することによって、水素イオン濃度を $[H^+]=5.1 \sim 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ の範囲でほぼ一定に保ち、Cl/Zr モル比のみを変化させた試料を調製した (試料 No.29~31)。

試料 No.1~31 の Zr-K 吸収端 EXAFS スペクトルを透過法によるクイックスキャンで測定した。

EXAFS スペクトルの解析ソフトウェアには REX2000 (リガク) を用いた。フーリエ変換スペクトルの第一配位圏および第二配位圏のピークを Zr-O および Zr-Zr 配位と仮定して、それぞれの配位距離および配位数を求めた。

結果および考察：

測定試料の化学組成ならびに Zr-O および Zr-Zr 配位の配位距離と配位数を表 1 に示す。表 1 の水素イオン濃度 $[H^+]$ は pH から算出した。また、水素イオン濃度が高過ぎてガラス電極による pH 測定が困難であった試料の $[H^+]$ については、Cl/Zr モル比からの推定値を示した。

各 Zr 濃度における水素イオン濃度と Zr-Zr 配位距離の関係および水素イオン濃度と Zr-Zr 配位数の関係をそれぞれ図 1 および図 2 に示す。また、各 Zr 濃度における Cl/Zr モル比と Zr-Zr 配位距離の関係および Cl/Zr モル比と Zr-Zr 配位数の関係をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。

なお、図 1~4 には、オキシ塩化ジルコニウム($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)の結晶の X 線回折による構造解析 [5]に基づいて計算した Zr-Zr 配位数および Zr-Zr 配位距離の理論値も示した。

表 1. 測定試料の化学組成ならびに Zr-O および Zr-Zr 配位の配位距離と配位数

No.	Zr /mol L ⁻¹	Cl/Zr モル比	pH	$[H^+]$ /mol L ⁻¹	Zr-O配位		Zr-Zr配位		備考
					距離 /Å	配位数	距離 /Å	配位数	
1	0.01	0.68	2.81	1.5×10^{-3}	2.184	7.8	3.572	5.7	
2	0.01	2.0	1.95	1.1×10^{-2}	2.188	7.9	3.588	5.5	
3	0.01	4.0	1.57	2.7×10^{-2}	2.173	8.1	3.605	5.3	
4	0.01	7.6	1.24	5.8×10^{-2}	2.186	7.7	3.590	4.9	
5	0.01	14	0.99	0.10	2.188	8.0	3.588	4.5	
6	0.01	23	0.79	0.16	2.188	8.0	3.585	2.9	
7	0.01	37	0.60	0.25	2.190	8.2	3.569	2.4	
8	0.01	63	0.36	0.44	2.191	8.5	3.565	2.3	
9	0.01	100	0.17	0.68	2.195	8.6	3.556	2.2	
10	0.1	0.65	2.16	6.9×10^{-3}	2.179	8.0	3.572	5.7	
11	0.1	1.4	1.31	4.9×10^{-2}	2.183	8.4	3.592	5.5	
12	0.1	2.2	0.73	1.1×10^{-1}	2.183	8.3	3.593	5.0	
13	0.1	3.4	0.56	2.8×10^{-1}	2.183	8.4	3.589	3.9	
14	0.1	4.8	0.36	0.44	2.183	8.4	3.580	3.3	
15	0.1	7.2	-	0.68	2.183	8.6	3.571	2.8	
16	0.1	11	-	1.1	2.183	8.6	3.566	2.4	
17	0.1	20	-	2.0	2.187	8.6	3.559	2.2	
18	0.1	30	-	3.0	2.191	8.9	3.552	2.0	
19	0.1	40	-	4.0	2.196	9.2	3.541	1.8	
20	1	0.68	1.23	5.9×10^{-2}	2.178	8.1	3.573	5.5	
21	1	0.74	0.96	0.11	2.178	7.9	3.577	5.5	
22	1	1.4	0.46	0.35	2.184	8.1	3.589	3.3	
23	1	2.5	-	1.4	2.185	8.1	3.570	2.5	
24	1	4.8	-	3.7	2.182	8.2	3.565	2.3	
25	1	6.0	-	4.9	2.207	9.6	3.559	1.2	
26	0.1	0.65	1.14	7.2×10^{-2}	2.181	7.9	3.573	5.7	Cl/Zrモル比固定 過塩素酸添加
27	0.1	0.65	0.43	0.26	2.180	7.8	3.574	5.6	
28	0.1	0.65	0.19	0.65	2.187	8.0	3.574	5.4	
29	0.1	1.4	2.21	6.2×10^{-3}	2.181	7.7	3.572	5.8	[H+]固定 塩化Na添加
30	0.1	4.8	2.29	5.1×10^{-3}	2.181	7.6	3.572	5.7	
31	0.1	15	2.20	6.3×10^{-3}	2.180	7.7	3.573	5.7	

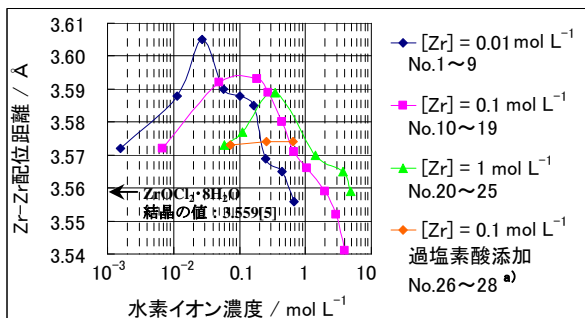


図 1. 各 Zr 濃度における水素イオン濃度と Zr-Zr 配位距離の関係

a) Cl/Zr モル比=0.65 に固定した。

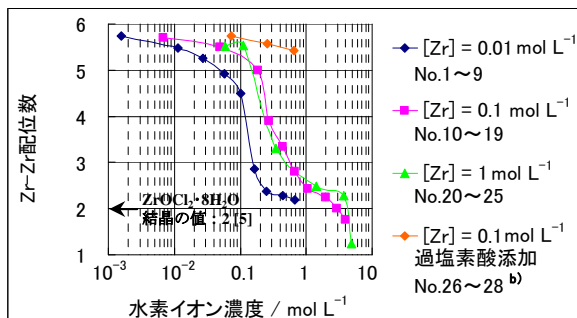


図 2. 各 Zr 濃度における水素イオン濃度と Zr-Zr 配位数の関係

b) Cl/Zr モル比=0.65 に固定した。

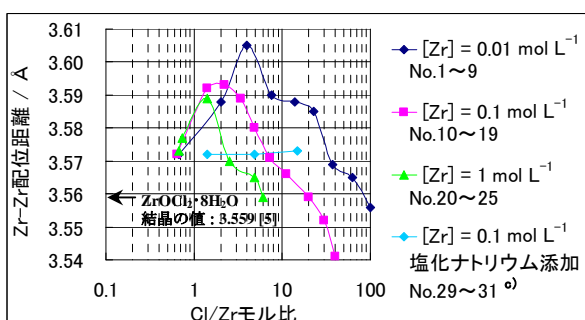


図 3. 各 Zr 濃度における Cl/Zr モル比と Zr-Zr 配位距離の関係

c) $[H^+]$ をほぼ一定にした。
 $[H^+] = 5.1 \sim 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

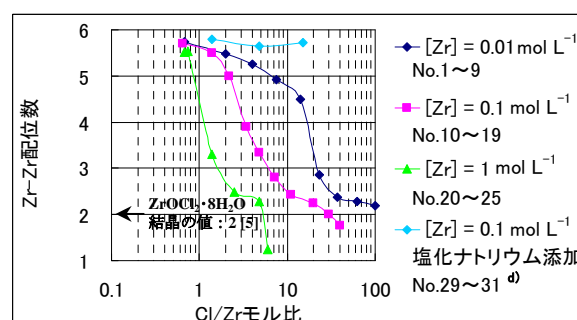


図 4. 各 Zr 濃度における Cl/Zr モル比と Zr-Zr 配位数の関係

d) $[H^+]$ をほぼ一定にした。
 $[H^+] = 5.1 \sim 6.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

過塩素酸や塩化ナトリウムを添加した試料 No.26~31 以外の Zr 塩化物水溶液では、全ての Zr 濃度において、水素イオン濃度および Cl/Zr モル比に伴う Zr-Zr 配位数の減少が確認された(図 2, 4)。また、水素イオン濃度および Cl/Zr モル比の増加に伴って Zr-Zr 配位距離および配位数はオキシ塩化ジルコニウム結晶の理論値、それぞれ 3.559 Å および 2、に接近した。これは、 $[Zr]=2 \text{ mol L}^{-1}$ のオキシ塩化ジルコニウム水溶液中に存在が報告されているオキシ塩化ジルコニウムの結晶と類似構造を持つ四量体[2]の生成によるものと考えられる。

水素イオン濃度の上限領域では Zr-Zr 配位数が四量体の理論値 2 を下回った(図 2)。過去の研究において、 $[Zr]=0.2 \text{ mol L}^{-1}$ かつ $[HCl]=4 \text{ mol L}^{-1}$ の Zr 塩化物水溶液の EXAFS 構造解析によって Zr-Zr 配位数 1.6 を得たことから、三量体の存在が示唆されたが[3]、本研究の結果も高塩酸濃度における三量体の存在を支持するものと考えられる(三量体の Zr-Zr 配位数は環状でなければ理論上 1.33 と見積もられる。)

Zr 濃度によって水素イオン濃度および Cl/Zr モル比に伴う Zr-Zr 配位数の減少挙動が異なった(図 2, 4)。同じ水素イオン濃度の場合、 $[Zr]=0.01 \text{ mol L}^{-1}$ よりも 0.1 および 1 mol L^{-1} のほうがより大きい Zr-Zr 配位数を示したことから、Zr 濃度が高いほど重合度が大きくなると考えられる。この重合度の Zr 濃度依存は Walther 等の論文[4]とも一致する。

本研究における水素イオン濃度および Cl/Zr モル比の最下限付近、それぞれ $[H^+]=10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mol}$

L⁻¹および Cl/Zr モル比=0.7 付近では、Zr 濃度によらず Zr-Zr 配位数は 5~6 であり、差がほとんど見られなかった。つまり、Cl/Zr モル比=0.7 付近の塩化物水溶液は水で希釈された場合も重合構造の変化を起こさないと考えられる。

Cl/Zr モル比を一定にして、過塩素酸の添加によって水素イオン濃度を変化させた試料 No.26~28 において、Zr-Zr 配位距離および配位数ともにほとんど差が見られなかった(図 1, 2)。一方、塩酸のみによって No.26~28 と同範囲の水素イオン濃度に調整された試料 No.12~15 において、水素イオン濃度の増加に伴う Zr-Zr 配位距離および配位数の低下(5.0~2.8)が顕著であった。

これは、Zr 塩化物水溶液中の溶存化学種が解重合するためには、Zr 原子に対するアニオンの配位が必要であるが、過塩素酸イオンの配位能が塩化物イオンよりも劣るためと考えられる[6]。

水素イオン濃度をほぼ一定([H⁺]=5.1~6.3 × 10⁻³ mol L⁻¹)にして Cl/Zr モル比のみを変化させた試料 No.29~31 において、Zr-Zr 配位距離および配位数はともにほとんど変化しなかった(図 3, 4)。

よって、水素イオン濃度および Cl/Zr モル比の各々ではなく、それらの複合、即ち塩酸濃度が Zr 塩化物水溶液の溶存化学種の構造要因であると推定される。

結論：

Cl/Zr モル比がおおよそ 0.7 の Zr 塩化物水溶液の溶存化学種は水による希釈、水素イオン濃度および塩化物イオン濃度の各々の増減によって重合構造が変化しない安定なものであることが明らかになった。Zr 塩化物水溶液の広範囲な要因水準における溶存化学種の重合挙動が解明されたことで、製品改良等の産業利用としての成果の可能性が飛躍的に向上した。

また、溶存化学種の Zr-Zr 配位数は Zr 塩化物水溶液の水素イオン濃度および Cl/Zr モル比の各々の増減によってはあまり変化せず、塩酸濃度の増加に伴って低下することがわかった。つまり、Zr 塩化物水溶液の重合構造の要因は水素イオン濃度および Cl/Zr モル比の各々ではなく、塩酸濃度であると考えられる。

同じ水素イオン濃度および Cl/Zr モル比においては、Zr 濃度に伴い Zr-Zr 配位数が大きくなる傾向が確認された。

また、同水素イオン濃度範囲において、酸として塩酸のみを使用した試料では水素イオン濃度に伴う Zr-Zr 配位数の低下が顕著であったのに対して、一定量の塩酸と過塩素酸によって調製した試料では Zr-Zr 配位数がほとんど変化しなかった。このことから、Zr 化合物水溶液中の Zr 溶存化学種の重合構造にはアニオン種が強く影響していることが示唆された。

今後の課題：

Zr 化合物水溶液は環境変化に敏感に応答して溶存化学種の構造が多様に変化する。また、本研究では、同じ水素イオン濃度範囲において、塩酸と過塩素酸ではそれらの濃度に伴う Zr 化合物水溶液の Zr-Zr 配位数変化挙動が大きく異なることがわかった。同じ強酸であっても、塩酸と過塩素酸のようなアニオン種の違いが重合構造の変化に強く影響することが示唆された。したがって、Zr 化合物全般における構造制御に立脚した製品改良のためには、本研究の塩化物塩の挙動を踏まえ、硝酸塩や過塩素酸塩等、Zr 塩の種類ごとに詳細な調査が必要であると考えられる。

参考文献：

- [1]特許 4191229 号, 大王製紙株式会社, インクジェット記録用紙およびインクジェット記録用紙の製造方法
- [2]G. M. Muha, P. A. Vaughan, J. Chem. Phys., 33, 194 (1960)
- [3]小川信明, 坂根英人, 宮永崇史, 松林信行, 池田重良, 分析化学, 35(8), 785 (1986)
- [4]Clemens Walther, Anal Bioanal Chem., 388, 409 (2007)
- [5]T. C. W. Mak, Can. J. Chem., 46, 3491 (1968)
- [6]A. Clearfield, Rev. Pure and Appl. Chem., 14, 91 (1964)