

## 硝酸ジルコニウムおよび過塩素酸ジルコニウム水溶液の EXAFS 解析 EXAFS Analyses of Zirconium Nitrate and Perchlorate Aqueous Solutions

高崎 史進<sup>a</sup>, 小川 信明<sup>b</sup>  
Fumiyuki Takasaki<sup>a</sup>, Nobuaki Ogawa<sup>b</sup>

<sup>a</sup>第一稀元素化学工業(株), <sup>b</sup>秋田大学工学資源学部

<sup>a</sup>Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo. CO. LTD., <sup>b</sup>Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University.

Zr 塩水溶液中で、Zr 化学種は溶液の成分濃度に依存し多様な重合構造を持つことが知られている。この溶存構造が、Zr 溶液の架橋剤としての機能に影響すると考えられるため、溶存構造制御による機能改良を本研究の最終目標としている。広範な成分組成領域における硝酸 Zr および過塩素酸 Zr 水溶液の溶存構造を調べるため EXAFS 解析を実施した。その結果、[Zr]、[H<sup>+</sup>]が変化しても、Zr-Zr 配位数、距離がほとんど変化しない、即ち環境に応じて溶存構造が変化しないという特徴を持つ Zr 溶液を得るための条件は、[NO<sub>3</sub>]/[Zr]、[ClO<sub>4</sub>]/[Zr]=0.7 であることが明らかになった。

キーワード： 硝酸ジルコニウム水溶液、過塩素酸ジルコニウム水溶液、溶存構造、重合、配位数

### 背景と研究目的：

Zr 塩水溶液中の Zr 化学種は、Zr 原子同士が 2 重の OH 基を介して結合した重合体として存在することが知られている[1], [2]。たとえば、1M オキシ塩化ジルコニウム溶液中では環状の 4 量体[3]が主成分であることや、さらに高い酸濃度において 3 量体が存在する可能性が報告されている[4]。筆者らは、広範に成分濃度を変えた塩化 Zr 水溶液について、放射光 EXAFS 解析を行い、これらの既報を支持する結果を得た。さらに、低酸濃度の[Cl<sup>-</sup>]/[Zr]=0.7 溶液では、[Zr]や[H<sup>+</sup>]によらず、Zr-Zr 配位数および配位距離が一定しており、溶存化学種の構造が変化しにくいことを新たに発見した。また、[Cl<sup>-</sup>]/[Zr]を変化させた溶液を架橋剤として添加したポリビニルアルコールの耐水性において、[Cl<sup>-</sup>]/[Zr]=0.7 溶液が高い性能を発揮することを見出し、架橋性能と溶存構造の因果関係を裏付けた[5]。

このように、Zr 溶液の機能は Zr 化学種の溶存構造に強く依存するため、種々 Zr 塩について、成分濃度と溶存構造の関係の詳細を知ることが、Zr 溶液の機能改良のためには重要であると考えられる。塩化物溶液と並び硝酸塩および過塩素酸塩溶液も産業上、Zr 製品の基本原料として重要である。Zr 原子は配位子を受容しやすい性質を持つことから、Zr 溶存化学種の構造は溶存する陰イオン種、濃度に影響されると考えられている[6]。しかし、塩化物同様に過塩素酸塩、硝酸塩の溶存構造の詳細な研究はない。

本研究の最終目標は、Zr 化学種の溶存構造の[Zr]、[H<sup>+</sup>]、陰イオン種、陰イオン濃度等の化学組成依存と架橋機能との関係を解明し、自在な溶存構造制御によって架橋剤として優れた Zr 化合物を開発することである。本研究では、溶存構造解明のために、[Zr]、[H<sup>+</sup>]、[NO<sub>3</sub>]または[ClO<sub>4</sub>]を変えた硝酸 Zr および過塩素酸 Zr の EXAFS 構造解析を実施した。

### 実験：

炭酸ジルコニウム(第一稀元素化学工業製、粉末状、Zr(OH)<sub>a</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>b</sub>・nH<sub>2</sub>O, a≈3.2, b≈0.4, n≈6.9)を硝酸(SAJ 製、特級、60.8%)または過塩素酸(SAJ 製、特級、70.5%)を用いて溶解し、純水で希釈し、[Zr]、[H<sup>+</sup>]、[NO<sub>3</sub>]または[ClO<sub>4</sub>]を変えた硝酸 Zr および過塩素酸 Zr 溶液を得た。BL14B2 において、透過法クイックスキャンによって各試料の Zr-K 吸収端 XAFS スペクトルを測定した。二結晶分光器には Si(111)を使用した。REX2000 および FEFF6[7]を使用して EXAFS 解析を実施した。硝酸塩溶液および過塩素酸塩溶液の化学組成をそれぞれ表 1 に示す。

表 1. 硝酸 Zr および過塩素酸 Zr 溶液の化学組成

[Zr] / mol L <sup>-1</sup>	[NO <sub>3</sub> ] / mol L <sup>-1</sup>		[H <sup>+</sup> ] / mol L <sup>-1</sup>	
	[NO <sub>3</sub> ]/[Zr]	[NO <sub>3</sub> ]/[Zr]		
	or	or	硝酸Zr	過塩素酸Zr
0.01	7×10 <sup>-3</sup>	0.7	1.7×10 <sup>-3</sup>	2.5×10 <sup>-3</sup>
0.01	0.01	1	3.2×10 <sup>-3</sup>	3.5×10 <sup>-3</sup>
0.01	0.013	1.3	4.6×10 <sup>-3</sup>	3.9×10 <sup>-3</sup>
0.01	0.02	2	0.010	0.010
0.01	0.04	4	0.026	0.028
0.01	0.06	6	0.040	0.042
0.01	0.08	8	0.056	0.060
0.01	0.1	10	0.074	0.066
0.01	0.2	20	0.13	0.14
0.01	0.4	40	0.23	0.26
0.01	0.6	60	0.34	0.32
0.01	1	100	0.50	0.46
0.05	0.1	2	0.048	0.041
0.05	0.15	3	0.076	0.076
0.05	0.2	4	0.12	0.12
0.05	0.3	6	0.17	0.17
0.05	0.5	10	0.28	0.28
0.1	0.07	0.7	7.1×10 <sup>-3</sup>	0.013
0.1	0.085	0.85	0.014	0.018
0.1	0.1	1	0.021	0.024
0.1	0.115	1.15	0.028	0.030
0.1	0.13	1.3	0.035	0.035
0.1	0.15	1.5	0.050	0.045
0.1	0.2	2	0.079	0.078
0.1	0.3	3	0.13	0.15
0.1	0.4	4	0.19	0.23
0.1	0.5	5	0.24	0.26
0.1	0.6	6	0.28	0.30
0.1	0.8	8	0.39	0.40
0.1	1	10	0.48	0.47
0.1	2	20	1.5	1.5
0.1	3	30	2.5	2.5
0.1	4	40	3.5	3.5
0.5	0.425	0.85	0.048	0.050
0.5	0.5	1	0.078	0.087
0.5	0.65	1.3	0.14	0.13
0.5	0.75	1.5	0.20	0.20
1	0.7	0.7	0.04	0.059
1	0.85	0.85	0.079	0.11
1	1	1	0.15	0.17
1	1.15	1.15	0.19	0.21
1	1.3	1.3	0.25	0.25
1	1.5	1.5	0.35	0.33
1	2	2	0.85	0.83
1	3	3	1.8	1.8
1	4	4	2.8	2.8
1	5	5	3.8	3.8
1	6	6	4.8	4.8
2	1.4	0.7	0.049	0.11
2	1.7	0.85	0.17	0.22
2	2	1	0.25	0.31
2	2.3	1.15	0.29	0.48
2	2.6	1.3	0.59	0.78
2	3	1.5	0.99	1.2
2	4	2	2.0	2.2
2	6	3	4.0	4.2

**結果および考察：**

[Zr]=1Mの硝酸Zrおよび過塩素酸Zr溶液のEXAFS振動のフーリエ変換スペクトルをそれぞれ図1、2に示す。全ての試料で図1、2と同様の3~3.5Åの第二ピークを観測した。このピークをZr-Zr配位と仮定して、FEFF6で理論計算したZr-Zr配位(3.559Å)の後方散乱強度と位相シフトを用いてフィットすることでZr-Zr配位数、配位距離を求めた。

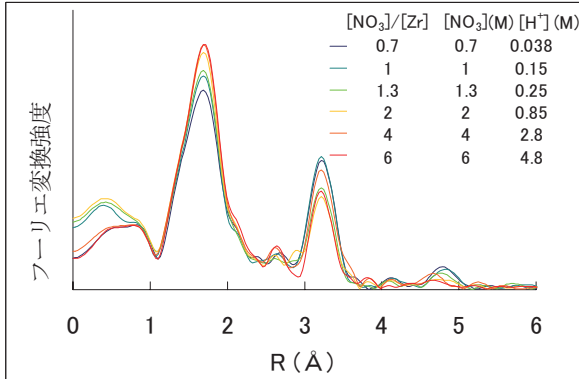


図1. 硝酸ZrのEXAFS振動のフーリエ変換スペクトル([Zr]=1M)

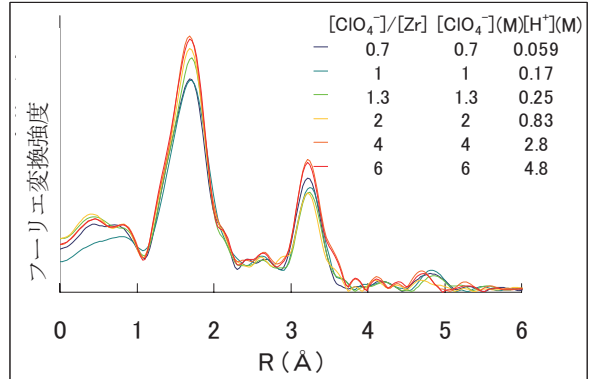


図2. 過塩素酸ZrのEXAFS振動のフーリエ変換スペクトル([Zr]=1M)

硝酸Zrおよび過塩素酸Zrの[Zr]、[NO<sub>3</sub>]/[Zr]または[ClO<sub>4</sub>]/[Zr]とZr-Zr配位数および距離の関係を、図3~6に示す。[NO<sub>3</sub>]/[Zr]および[ClO<sub>4</sub>]/[Zr]=0.7では、[Zr]によってZr-Zr配位数、距離がほとんど変化しなかった(図3~6)。溶存構造が変化しにくい化学種を得る条件がこの比であると特定されたことは新たな発見である。架橋剤に限らず、工業的にZr溶液が使用される場合、希釈や他の材料との混合によって[Zr]、[H<sup>+</sup>]等が変化するので、[Zr]、[H<sup>+</sup>]に依存して溶存構造が変化しないことは架橋等の応用性能を安定して発揮するために有利であると考えられる。

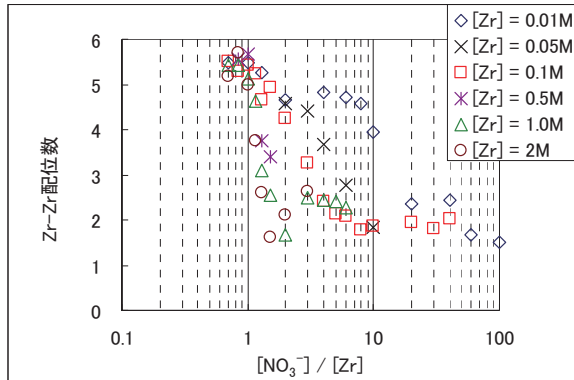


図3. 硝酸Zrの[Zr]、[NO<sub>3</sub>]/[Zr]とZr-Zr配位数の関係

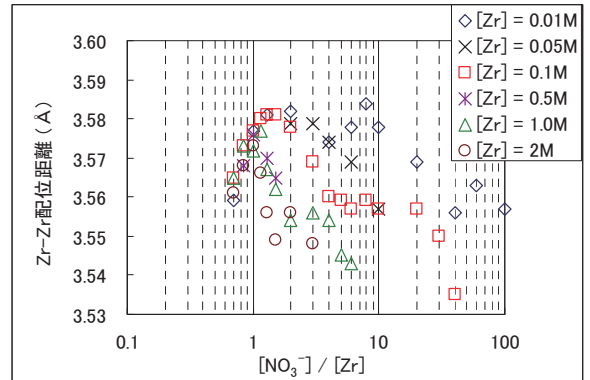


図4. 硝酸Zrの[Zr]、[NO<sub>3</sub>]/[Zr]とZr-Zr配位距離の関係

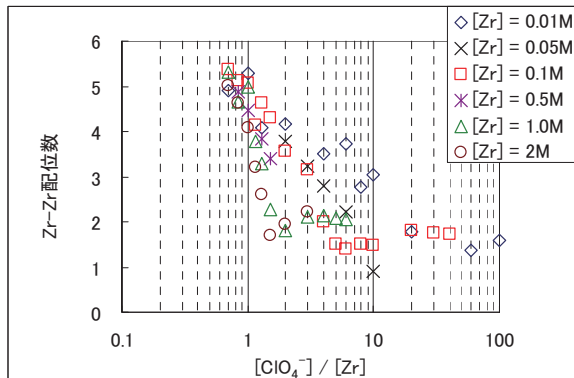


図5. 過塩素酸Zrの[Zr]、[ClO<sub>4</sub>]/[Zr]とZr-Zr配位数の関係

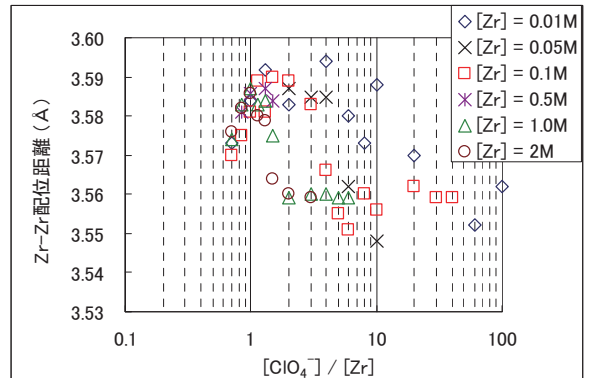


図6. 過塩素酸Zrの[Zr]、[ClO<sub>4</sub>]/[Zr]とZr-Zr配位距離の関係

図7~10に硝酸Zrおよび過塩素酸Zrの[Zr]、[H<sup>+</sup>]とZr-Zr配位数および配位距離の関係を示す。硝酸塩、過塩素酸塩ともに、[H<sup>+</sup>]の増加に伴いZr-Zr配位数が減少する傾向は同様であった。

過塩素酸塩は[H<sup>+</sup>] > 1Mの領域でZr-Zr配位数=2、配位距離=3.56Åに収束した(図9、10)。これは、オキシ塩化ジルコニウム(ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O)やオキシ過塩素酸ジルコニウム(ZrO(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O)の構成単位である環状4量体[3]の化学種が主成分であるためと考えられる。この環状4量体のZr-Zr配位数は2で配位距離は3.559Åである。また、図5、6において、[Zr]=2M、[ClO<sub>4</sub>]/[Zr]=2の溶液のZr-Zr配位数が2.0で、配位距離が3.560Åであったことは、ZrO(1O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oの[Zr]=2M溶液では環状4量体の構造が保持されるとするCameliaらの論文[8]と一致している。

一方、硝酸塩では、同じ[H<sup>+</sup>] > 1Mの領域でZr-Zr配位数=2~2.5に収束したが、配位距離は[H<sup>+</sup>]増加に伴って減少した(図7、8)。硝酸Zrの一種であるZr(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4.7H<sub>2</sub>Oの結晶構造を図11に示す[9]。結晶は図11に示すユニットが繰り返し直鎖状に結合した重合体によって構成される。この重合体の理論Zr-Zr配位数は2で、配位距離は3.536Åである。図8において、[Zr]=0.1M、[H<sup>+</sup>]=3.5Mの溶液は、Zr-Zr配位数=2.0、配位距離=3.535Åであったことから、硝酸塩では、[H<sup>+</sup>]の増加に伴って、図11の重合体と同様の構造が形成されることが考えられる。図12に硝酸Zrおよび過塩素酸Zrの[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>とDebye-Waller因子の関係を示す。硝酸ZrにおいてDebye-Waller因子は極小を持ち、高[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>領域で増加することがわかった。このDebye-Waller因子の挙動も、2種類のZr-Zr配位距離を持つ図11の構造の生成を示唆するものと考えられる。

図13に、FEFF6を用いて理論計算した、図11中の重合体の2種のZr-Zr配位(3.513Å、3.559Å)およびそれらのZr-Zr配位とZr(n)-N(n)-O7(n)-Zr(n)、Zr(n)-N(n)-O7(n)-N(n)-Zr(n)(n=1,2,3)経路の散乱によるEXAFS振動を示す。この多重散乱経路の原子は直線的に配置しており、経路長の二分の一がZr-Zr配位と同程度の距離であるため、EXAFS振動への影響が大きいと考えられる。図13において、多重散乱の影響がある場合はEXAFS振動の振幅とk増加に伴う減衰がより大きくなっていることがわかる。硝酸Zrの高[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>領域におけるDebye-Waller因子の増加は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の配位による多重散乱が影響している可能性も考えられる。

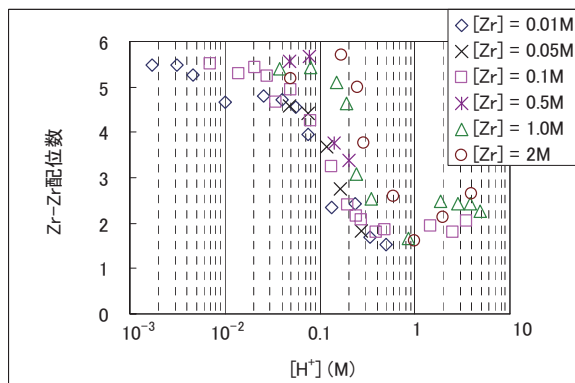


図7. 硝酸Zrの[Zr]、[H<sup>+</sup>]とZr-Zr配位数の関係

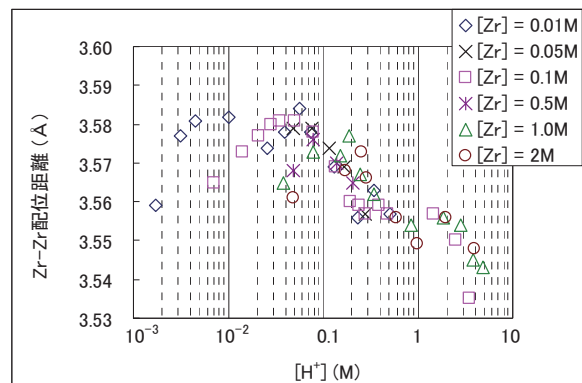


図8. 硝酸Zrの[Zr]、[H<sup>+</sup>]とZr-Zr配位距離の関係

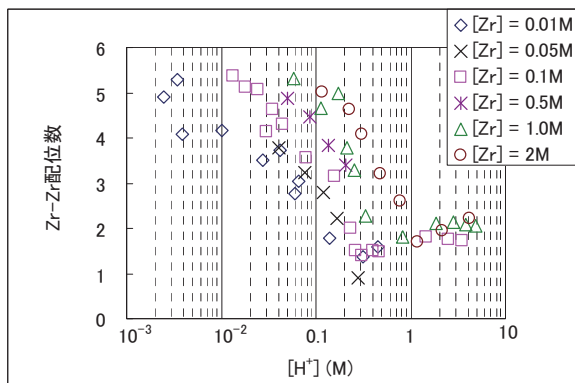


図9. 過塩素酸Zrの[Zr]、[H<sup>+</sup>]とZr-Zr配位数の関係

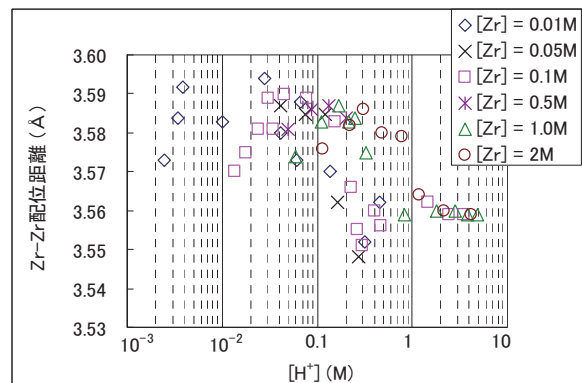


図10. 過塩素酸Zrの[Zr]、[H<sup>+</sup>]とZr-Zr配位距離の関係

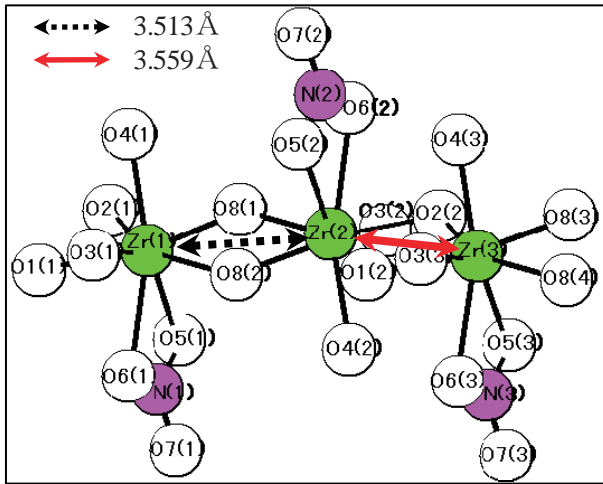


図 11. 硝酸ジルコニウム  $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4.7H_2O$  中の重合体の構造

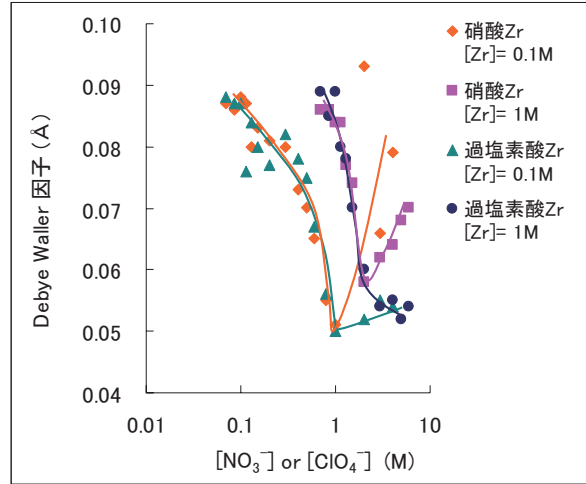


図 12. 硝酸 Zr および過塩素酸 Zr の  $[NO_3^-]$ 、 $[ClO_4^-]$  と Debye-Waller 因子の関係

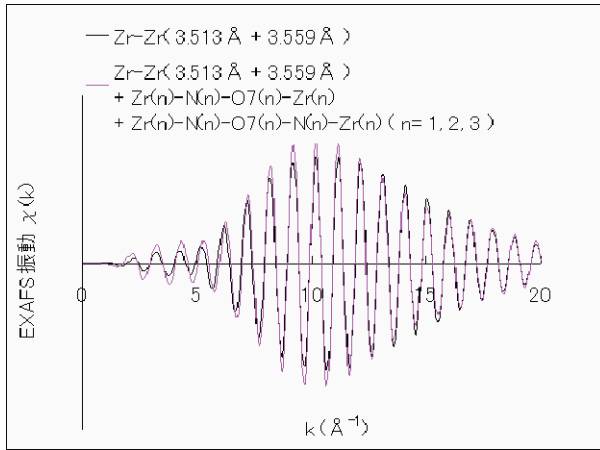


図 13. 硝酸ジルコニウム  $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4.7H_2O$  中の Zr-Zr 配位および  $NO_3^-$  を介した多重散乱経路による理論計算 EXAFS 振動(原子の識別および配置は図 11 に示した。)

今後の課題：

Zr-O 配位と推定される第一配位圏の解析や他の分析手法との関係により溶存化学種のモデル構造をより具体化する。また、図 1、2 のフーリエ変換で見られる 5 Å 弱の遠い Zr-Zr 配位を解析することで、さらに溶存構造モデルを具体化できる可能性がある。

産業利用上は溶存構造と架橋性能、その他機能との相関を明らかにし、応用機能改良のために必要な溶存構造を特定することが課題となる。Zr 溶存化学種の重合構造はエージング効果によって変化することが知られており[4]、その平衡到達時間と反応速度を把握することも工業的に重要である。

参考文献：

[1] George M. Muha, et. al., J. Chem. Phys., 33, 194 (1960)  
 [2] A. Singhal, et. al., J. Am. Chem. Soc., 118, 11529 (1996)  
 [3] Thomas C. W. Mak, Can. J. Chem., 46, 3491 (1968)  
 [4] 小川信明ら, 分析化学, 35, 785 (1986)  
 [5] 高崎史進ら, 日本セラミックス協会 2010 年会講演予稿集, 80 (2010)  
 [6] A. Clearfield, J. Mater. Res., 5, 161 (1990)  
 [7] S. I. Zabinsky, et. al., J. Phys. Rev. B, 52, 2995 (1995)  
 [8] Camelia Hagfeldt, et. al., Dalton Trans., 2142 (2004)  
 [9] P. Bénard, et. al., J. Sol. St. Chem. 94, 27 (1991)