

## 炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液の EXAFS 構造解析(III) EXAFS Analysis of Ammonium Zirconium Carbonate Solutions (III)

高崎 史進<sup>a,b</sup>, 小川 信明<sup>b</sup>, 西川 拓<sup>a</sup>, 後岡 宜孝<sup>a</sup>  
Fumiyuki Takasaki<sup>a,b</sup>, Nobuaki Ogawa<sup>b</sup>, Taku Nishikawa<sup>a</sup>, Nobutaka Nochioka<sup>a</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.

種々キレートを添加した単量体型の炭酸 Zr アンモニウム溶液の EXAFS 分析を行った。 $[Zr]=0.1\text{mol L}^{-1}$  溶液において、トリエタノールアミンおよびグルコン酸の濃度が  $0.005\sim 0.1\text{mol L}^{-1}$  のとき単量体構造が維持されると推定された。また、これらのキレートの添加により溶液のポリビニルアルコールに対する架橋性能が向上した。単量体型の構造およびこれらのキレートの添加によって、ポリビニルアルコールとの反応中に同時進行する Zr 化学種同士の重合反応が抑制されることが高架橋性能の理由と考えられる。

キーワード： 炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液、キレート、架橋、EXAFS

### 背景と研究目的：

炭酸 Zr アンモニウム水溶液は、高分子化合物の架橋剤として塗料、製紙および金属表面処理等の分野で使用されている。Zr 塩水溶液は他の架橋剤と比較して、耐候性や安全性が高いという特長を有する。近年、化学物質の安全性の重要性は増しており、Zr 塩水溶液の潜在需要は増大している。しかし、実際に Zr 塩水溶液の利用を拡大するためには架橋性能の改良が不可欠である。一方、Zr 塩は、Zr 原子特有の配位子を受容しやすい性質のため、水溶液中で、溶液の成分組成に依存して配位子と結合したり重合したりする。我々はこの溶存構造が Zr 塩水溶液の架橋性能の主要因であると考え、溶存構造制御による架橋性能の改良を最終目標として研究を行っている。2007B1843、2008B2117 の塩化 Zr 水溶液の EXAFS 解析実験では、溶存構造と架橋性能の関係を立証した[1]。炭酸 Zr アンモニウム水溶液においても同様に溶存構造が架橋性能に重要な影響を示すことが推定されるが、その構造についてはほとんどわかっていない。2007B1960、2010B1961 の実験において、炭酸 Zr アンモニウム水溶液中に、特定の成分組成で炭酸イオンの配位が飽和した単量体の化学種が生成すること、また、その単量体が、他の構造の化学種と比較して、ポリビニルアルコール(以下 PVA)に対して優れた架橋性能を示すことを明らかにした[2]。本課題では、この単量体をベースとした架橋性能の向上を目的として、単量体化学種へ種々のキレート試薬を添加し、その構造と架橋性能の関係について検討した。

### 実験：

炭酸 Zr、 $Zr(OH)_a(CO_3)_b \cdot nH_2O$  ( $a \approx 3.2$ ,  $b \approx 0.4$ ,  $n \approx 6.9$ , 第一稀元素化学工業)642g、イオン交換水 450g および炭酸水素アンモニウム(特級試薬、純度 99wt%)810g の混合スラリーを  $75^\circ\text{C}$  まで加熱し、20分保持し、炭酸 Zr アンモニウム水溶液を得た。その溶液を約  $5^\circ\text{C}$  で1週間保持して炭酸 Zr アンモニウムの結晶[3]を析出させた後、結晶を母液から分離した。その結晶をイオン交換水に溶解して炭酸水素アンモニウムおよび各種キレート試薬(酒石酸、クエン酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、トリエタノールアミン(TEA)：特級試薬)を添加して、 $[Zr]=0.1\text{M}(\text{mol L}^{-1})$  の炭酸 Zr アンモニウム水溶液を調製した。試料の化学組成を Table 1 に示す。トリエタノールアミン以外のキレート試薬は、添加前に当量のアンモニア水(特級試薬、純度 25wt%)で中和してアンモニウム塩としてから使用した。

標準試料として、2007B1960、2010B1961 の実験において単量体構造であると推定された No. 49(キレート試薬無添加)および構造既知のオキシ塩化 Zr 結晶[4]を粉砕し、窒化ホウ素で希釈した 1mm 厚、10mm 径のペレット、試料 No. 50 を作成した。

これらの溶液およびペレットの Zr-K 吸収端 XAFS を透過法のクイックスキャンで測定した。二分光結晶には Si(111)を用いた。溶液はポリ袋に密封し、専用の窓付ホルダに入れて固定した。光路長は、ペレットは 1mm、 $[Zr]=0.1\text{M}$  の試料は 15mm とした。5分の測定を2回繰り返し、スペクトルを積算した。EXAFS 構造解析には REX2000(RIGAKU)を用いた。

ポリビニルアルコール(PVA、ゴーセファイマー-Z-200、重合度：1100、日本合成化学工業)の 10wt%

水溶液 12.8g に試料 Nso.33~49 を 10ml 添加した混合液 1g を 30mm 径の丸型平底シャーレ底部に引き伸ばし室温(20~25°C)で 1 週間乾燥して、炭酸 Zr アンモニウムを添加した PVA フィルムを作成した。この PVA フィルムを 70°C で 30 分熱処理することで硬化し、80°C の水浴に 1 時間浸漬した。水浴後に溶出せずに残存したフィルムの重量を求めることで架橋性能を評価した。

Table 1. 各種キレート試薬を添加した炭酸 Zr アンモニウム水溶液の化学組成

試料No.	[Zr]/M	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]/M	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]/M	キレート	
				種類	濃度/M
1	0.1	0.6	0.6	酒石酸	0.005
2	0.1	0.6	0.6	酒石酸	0.01
3	0.1	0.6	0.6	酒石酸	0.02
4	0.1	0.7	0.6	酒石酸	0.03
5	0.1	0.7	0.6	酒石酸	0.04
6	0.1	0.7	0.6	酒石酸	0.06
7	0.1	0.8	0.6	酒石酸	0.08
8	0.1	0.8	0.6	酒石酸	0.1
9	0.1	0.6	0.6	クエン酸	0.005
10	0.1	0.6	0.6	クエン酸	0.01
11	0.1	0.7	0.6	クエン酸	0.02
12	0.1	0.7	0.6	クエン酸	0.03
13	0.1	0.7	0.6	クエン酸	0.04
14	0.1	0.8	0.6	クエン酸	0.06
15	0.1	0.8	0.6	クエン酸	0.08
16	0.1	0.9	0.6	クエン酸	0.1
17	0.1	0.6	0.6	乳酸	0.005
18	0.1	0.6	0.6	乳酸	0.01
19	0.1	0.6	0.6	乳酸	0.02
20	0.1	0.6	0.6	乳酸	0.03
21	0.1	0.6	0.6	乳酸	0.04
22	0.1	0.7	0.6	乳酸	0.06
23	0.1	0.7	0.6	乳酸	0.08
24	0.1	0.7	0.6	乳酸	0.1
25	0.1	0.6	0.6	グリコール酸	0.005
26	0.1	0.6	0.6	グリコール酸	0.01
27	0.1	0.6	0.6	グリコール酸	0.02
28	0.1	0.6	0.6	グリコール酸	0.03
29	0.1	0.6	0.6	グリコール酸	0.04
30	0.1	0.7	0.6	グリコール酸	0.06
31	0.1	0.7	0.6	グリコール酸	0.08
32	0.1	0.7	0.6	グリコール酸	0.1
33	0.1	0.6	0.6	グルコン酸	0.005
34	0.1	0.6	0.6	グルコン酸	0.01
35	0.1	0.6	0.6	グルコン酸	0.02
36	0.1	0.6	0.6	グルコン酸	0.03
37	0.1	0.6	0.6	グルコン酸	0.04
38	0.1	0.7	0.6	グルコン酸	0.06
39	0.1	0.7	0.6	グルコン酸	0.08
40	0.1	0.7	0.6	グルコン酸	0.1
41	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.005
42	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.01
43	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.02
44	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.03
45	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.04
46	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.06
47	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.08
48	0.1	0.6	0.6	トリエタノールアミン	0.1
49	0.1	0.6	0.6	-	-

**結果および考察：**

グルコン酸を添加した試料 No.33~40 と No.50(オキシ塩化 Zr 結晶)およびトリエタノールアミン(Fig.中 TEA)を添加した試料 No.41~48 と No.50 のフーリエ変換スペクトルを Fig. 1 および Fig. 2 に示す。フーリエ変換スペクトルの第一ピークを Zr-O 配位と仮定して、配位数、配位距離および Debye-Waller 因子を求めた。各キレート試薬濃度とこれらの関係を Fig3~5 に示す。

グルコン酸を添加した試料 No.33~40 では、グルコン酸濃度に伴って、Zr-O 配位数、配位距離および Debye-Waller 因子はいずれも大きく変化した(Fig.3~5)。グルコン酸無添加の試料 No.49 の溶存構造は、炭酸イオンの配位数が飽和した単量体([Zr(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>8-</sup>)であると推定される。これらの変

化は、グルコン酸の添加によって、炭酸イオンとグルコン酸の配位子置換反応、 $[Zr(CO_3)_6]^{8-} + C_5H_{11}O_5COOH \rightarrow [Zr(CO_3)_5(C_5H_{11}O_5COO)]^{7-} + HCO_3^-$  のような反応、が起こったためと考えられる。特に、グルコン酸濃度に伴う Debye-Waller 因子の増加は、グルコン酸無添加時には炭酸イオンのみの配位によって等価性が高い Zr-O 配位がグルコン酸の配位により異種の Zr-O 配位と混在する証拠と考えられる。

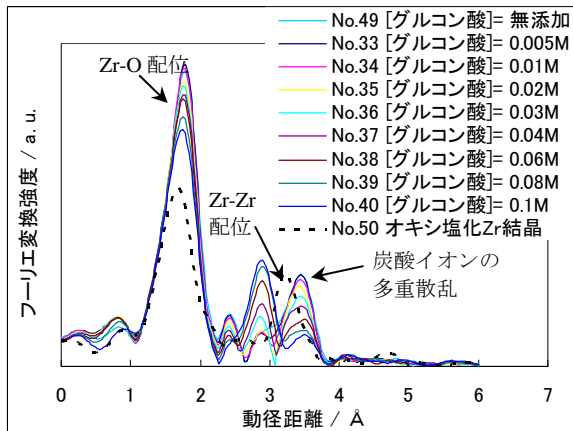


Fig. 1. 種々グルコン酸濃度溶液のフーリエ変換スペクトル

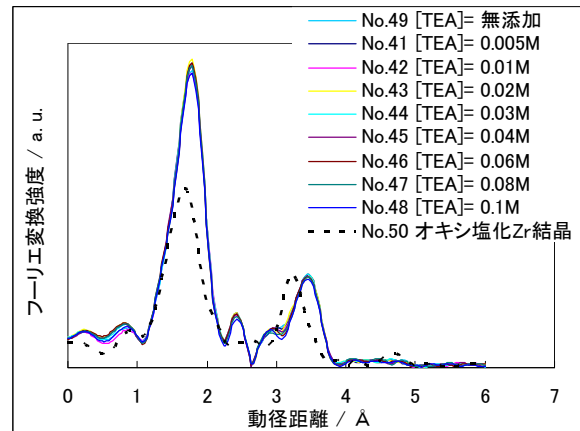


Fig. 2. 種々トリエタノールアミン(TEA)濃度溶液のフーリエ変換スペクトル

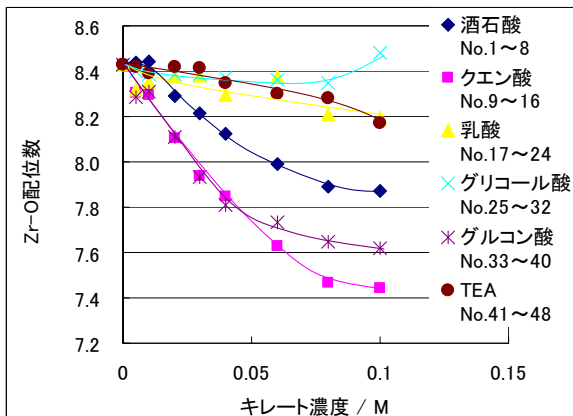


Fig. 3. キレート試薬濃度と Zr-O 配位数の関係

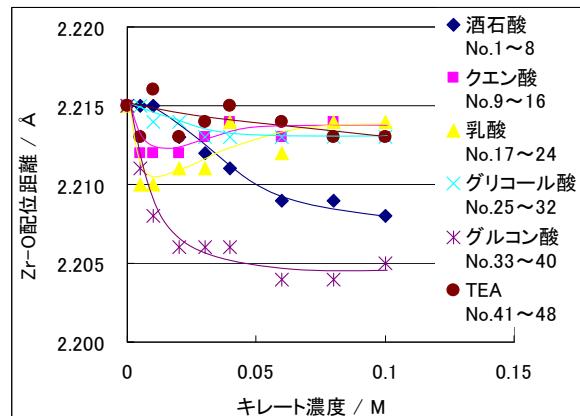


Fig. 4. キレート試薬濃度と Zr-O 配位距離の関係

2007B1960、2010B1961 の実験より、Fig. 1 および 2 の試料 No.49(キレート無添加)の 3.5 Å 付近のピークは Zr イオンに二座配位した炭酸イオンの多重散乱によると推定した。Fig. 1 のフーリエ変換スペクトルにおいて、グルコン酸濃度に伴いこのピーク強度が大きく低下したことも、グルコン酸と炭酸イオンの置換反応を裏付けるものと考えられる。Fig. 1 において、構造既知である試料 No.50(オキシ塩化 Zr 結晶)の 3 Å 付近のピークは、二重の OH 架橋によって形成された Zr-Zr 配位に帰属されるものであり、それは、Zr 塩の種類によらず共通する局所構造であると考えられる。試料 No.33~40 ではいずれもそれに相当するピークが出現しておらず、グルコン酸濃度によらず、単量体構造が維持されていると推定できる。

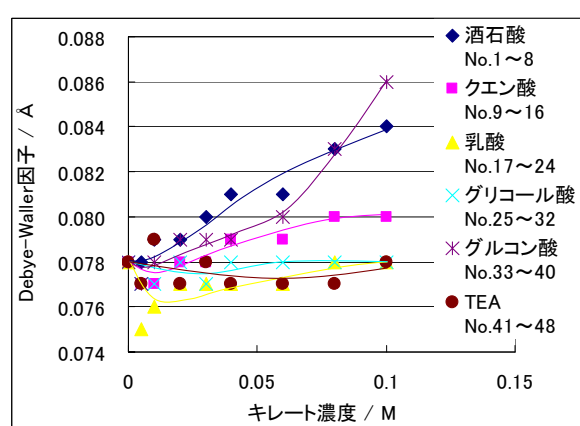


Fig. 5. キレート試薬濃度と Debye-Waller 因子の関係

一方、トリエタノールアミンを添加した試料 No.41~48 では、その濃度変化に伴うフーリエ変換スペクトルの形状および各種パラメータの変化は小さかった。これは、トリエタノールアミンを添加した場合でも、トリエタノールアミンと炭酸イオンの置換反応がほとんど起こらないためと考えられる。トリエタノールアミンを添加した系では、その濃度によらず試料 No.49 中に存

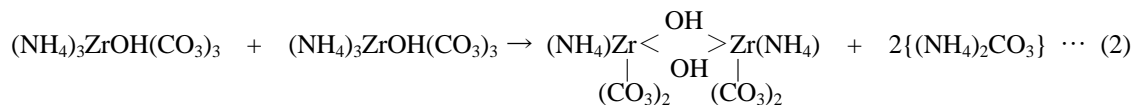
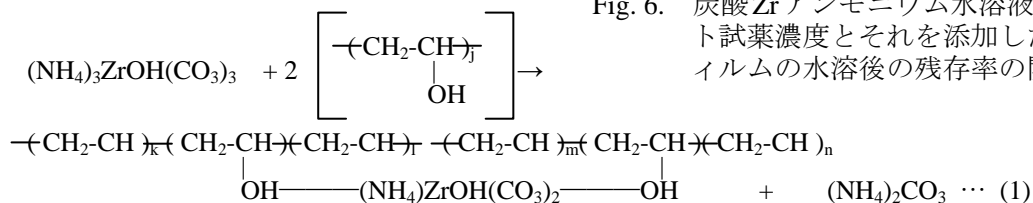
在する単量体構造が維持されていると考えられる。

以上より、グルコン酸およびトリエタノールアミンを添加した系では、炭酸イオンとの置換反応活性に大きな差異があるものの、いずれもキレート試薬濃度によらず単量体構造を維持していると推定される。グルコン酸およびトリエタノールアミンを添加した炭酸 Zr アンモニウム水溶液における、キレート試薬濃度と水浴後の PVA フィルムの残存率の関係を Fig. 6 に示す。

この評価において、PVA フィルムの残存率が高いほど架橋性能が高いことを意味する。

Fig. 6 より、グルコン酸およびトリエタノールアミンの添加により、キレート試薬無添加の単量体化学種(キレート濃度= 0.00M)よりも架橋性能が向上することがわかった。また、ともに特定の添加濃度で PVA フィルムの残存率が極大を持つことがわかった。

PVA との架橋反応の過程において、炭酸 Zr アンモニウム結晶  $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3] の水溶液の例では、次の(1)式の炭酸 Zr アンモニウムと PVA の架橋反応および(2)式で表される炭酸 Zr アンモニウム同士の自己重合反応、の2つの反応が同時に進行すると考えられる。



(1)式の反応を促進し、(2)式の反応を抑制することは架橋性能を向上する有力な手段のひとつであるが、グルコン酸およびトリエタノールアミンにはその効果があると推測される。グルコン酸は、それを添加した炭酸 Zr アンモニウム水溶液が PVA と反応する前から Zr イオンに配位して(2)の自己重合反応を抑制するように作用すると考えられるが、一方、なぜ(1)の架橋反応だけが活性化されるかは不明である。トリエタノールアミンを添加した系では、少なくとも PVA フィルムの残存率が極大を示したキレート試薬濃度 0.01~0.02M の領域では、PVA と反応する前の溶液中でトリエタノールアミンは全く Zr イオンと関与していないと考えられる。そのため、上記(1)式の反応を促進し、(2)式の反応を抑制するという根本的な原理に違いはないが、トリエタノールアミンの架橋性能への作用機構はグルコン酸の場合と異なるといえる。高い架橋性能の要因としての、両者の共通点は、いずれもキレート試薬濃度によらず単量体の構造を維持していると推定されることである。Zr-Zr 配位を形成した後は、Zr-Zr 配位が解重合して PVA と反応する可能性は低いと考えられるため、最も反応サイトの多い単量体は架橋反応活性の面で有利である。PVA フィルムの残存率が極大値となる以上のキレート試薬を添加した場合は、おそらく(1)式の反応を抑制する効果が強くなるため架橋反応活性が低下すると考えられる。

#### 今後の課題：

炭酸 Zr アンモニウム水溶液における、PVA との架橋性能の要因について、初期構造の要因以外に、PVA との反応過程における作用機構も重要な要因であることが示唆された。初期構造およびキレート試薬の種類、濃度による上記(1)、(2)式の反応バランスを解明するため、PVA との反応過程における炭酸 Zr アンモニウムの構造変化について検討したい。

#### 参考文献：

- [1] 高崎史進、小川信明、渡辺巖、鈴木敏久、中島靖、脇田崇弘、鈴木理紗、分析化学、**59**(6), 447 (2010).
- [2] 高崎史進、小川信明、渡辺巖、中島靖、西川拓、後岡宜孝、日本分析化学会第 60 年会講演要旨集、39 (2011).
- [3] A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta*, **4:1**, 166 (1970).
- [4] Thomas C. W. Mak, *Can. J. Chem.* **46**, 3491 (1967).

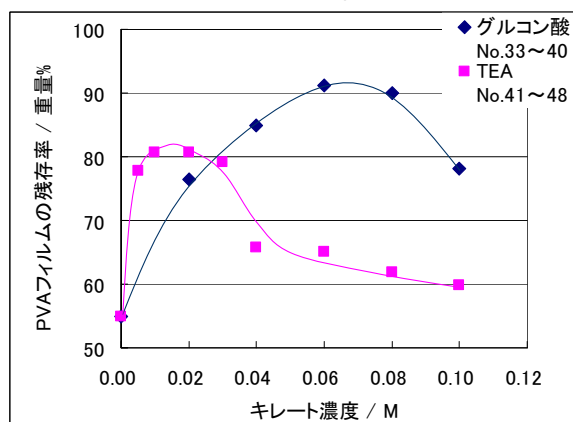


Fig. 6. 炭酸 Zr アンモニウム水溶液のキレート試薬濃度とそれを添加した PVA フィルムの水浴後の残存率の関係