

オキシ塩化ジルコニウム溶液の EXAFS 構造解析(III) EXAFS Analysis of Zirconium Oxichloride Solutions(III)

高崎 史進^a, 小川 信明^b, 西川 拓^a, 後岡 宜孝^a
Fumiyuki Takasaki^a, Nobuaki Ogawa^b, Taku Nishikawa^a, Nobutaka Nochioka^a

^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

オキシ塩化ジルコニウムの結晶 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶液の EXAFS 構造解析を行った。室温でエージングした $[Zr]=0.1\text{mol/L}$ および 0.01mol/L 溶液では溶存構造に差がなかった。また、重合体を構成する最大の秩序単位は 8~16 量体程度であることがわかった。一方、溶液を 50°C でエージングしたところ 4 量体の構造が分解した酸化ジルコニウムの前駆体と考えられる新しい化学種が検出された。

キーワード： オキシ塩化ジルコニウム、重合、架橋

背景と研究目的：

オキシ塩化ジルコニウムは高分子化合物の架橋剤として、また、多くの Zr 化合物の原料となる工業的に重要な化合物である。塩化 Zr 溶液中で、Zr 化学種が成分濃度に依存して加水分解し重合構造を形成することは古くから知られていたが[1]、その詳細については分析手法の限界のためほとんどわかっていなかった。しかし、Zr 溶液にはじめて EXAFS 分析を適用した小川らの研究によって Zr 溶液の EXAFS 分析の有効性が示された[2]。

塩化 Zr 溶液の溶存構造は架橋機能やそれを原料とする下流製品の物性に影響すると考えられ、溶存構造の制御によって新機能を持つ塩化 Zr 溶液を開発できる可能性がある。その制御のためには、まず塩化 Zr 溶液の成分濃度やその他の条件に依存した構造変化の詳細を知る必要がある。

2007B1843、2008B2117 において、塩化 Zr 溶液について EXAFS 構造解析を実施した。その結果、 $[H^+]$ 、 $[Cl^-]$ 両方に依存した Zr-Zr 配位数の増減、即ち重合度の変化が観測された。また、特定の比 $[Cl^-]/[Zr]=0.7$ では成分濃度によらず高い Zr-Zr 配位数を維持することがわかった。この溶液はポリビニルアルコールフィルムの耐水性を向上させる機能に優れることがわかった[3]。これは Zr の溶存構造と機能の関係を初めて明らかにした点で革新的な成果であった。

オキシ塩化 Zr 結晶($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)中の 4 量体の構造を Fig.1 に示す。この結晶の $[Zr]=1\text{M}(\text{mol/L})$ 溶液では、Fig.1 の 4 量体構造で溶存していることが明らかになっている[2]ため、オキシ塩化 Zr 結晶溶液中で生成する重合体は 4 量体を構成単位としたものであると推測した。過去の実験から短距離(3.559 Å)の Zr-Zr 配位が 4 程度で飽和することが予測されたので、それに基づく 4 量体の重合モデルとして、平面成長モデルを予想した。4 量体の平面状重合モデルを Fig.2 に示す。Fig.2 の場合、4 量体の短距離の Zr-Zr 配位数は 3.3、対角の長距離 Zr-Zr 配位(5.032 Å)数は 2.8 となる。対角の長距離 Zr-Zr 配位構造は 4 量体同士が 2 頂点で結合した場合しか生成しない。この長距離の Zr-Zr 配位を定量的に解析することでより具体的な重合構造にアプローチすることが本実験の重要課題であった。本実験では、微弱な 4 量体の対角配位による EXAFS 振動を高精度で観測するために過去の実験よりも長時間の測定を実施し、積算回数を増やした。

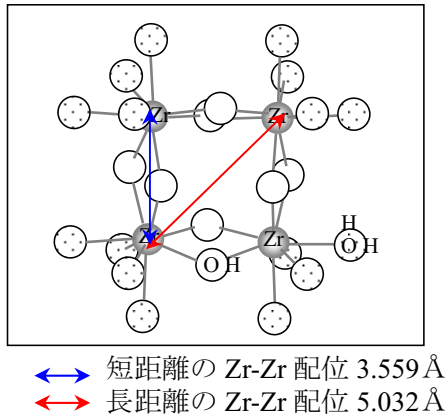


Fig.1. オキシ塩化 Zr 結晶 (ZrOCl₂ · 8H₂O)中の 4 量体

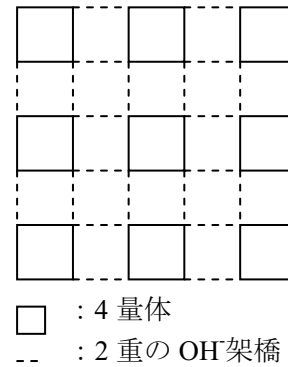


Fig.2. 4 量体の平面状重合モデル

実験：

オキシ塩化 Zr 結晶(ZrOCl₂ · 8H₂O、特級試薬、三津和化学)をイオン交換水に溶解し、[Zr]=0.01M および 0.1M の溶液を調製した。溶液は所定の条件でエージングした。[Zr]=1M の溶液を 14 日かけて 5 段階で 0.01M まで希釈した溶液を調製した(試料 No.11)。[Zr]=0.01M の溶液を室温で 14 日エージングした後、新たに調製した[Zr]=0.01M の溶液と半量ずつ混合した溶液を 12 日室温でエージングした(試料 No.12)。これらは、重合体の核生成と成長速度に変化を与えることで、より大きな秩序構造の生成を期待したものである。オキシ塩化 Zr 結晶を粉碎し、窒化ホウ素で希釈した 1mm 厚、10mm 径のペレットを作成した(試料 No.13)。これらの溶液およびペレットの Zr-K 吸収端 XAFS を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]=0.01M は 40mm、0.1M は 15mm とした。[Zr]=0.01M は 5 分の測定を 7 回繰り返して、スペクトルを積算した。0.1M は 5 回繰り返して積算した。EXAFS 構造解析には REX2000(RIGAKU)を用いた。

結果および考察：

Table 1 に各試料の化学組成並びに各 Zr-Zr 配位の配位数、配位距離および Debye-Waller 因子(以下 DW)を示す。Fig.3 に各試料のフーリエ変換スペクトルを示す。Fig.3 において、3.0~3.5 Å 付近の第二ピークを短距離の Zr-Zr 配位、また、5 Å 付近の第三ピークを長距離の Zr-Zr 配位としてフィッティングした。長距離の Zr-Zr 配位の DW は 0.09 Å に固定した。

長距離の Zr-Zr 配位距離と短距離の Zr-Zr 配位距離の比は 2 の平方根に近い値となり、Fig.3 の第三ピークは確かに 4 量体の対角成分であることが示された(Table 1)。

Table 2 に 4 量体を単位とした重合構造と Zr-Zr 配位数の理論値を示す。室温でエージングした試料では、短距離の Zr-Zr 配位数が 3.3~3.9、長距離の Zr-Zr 配位数は 1.7~2.0 であった。したがって、室温でエージングした溶液中では、Table 2 の 8~16 量体同士が 1 頂点のみで OH 架橋を形成し、重合した溶存構造が推測される。

核生成と成長速度に変化を与えた試料 No.11、12 でも Zr-Zr 配位数、距離ともにその他の試料と差がなく、特別な構造ではなかった。しかし、加水分解条件の選択によって長距離の Zr-Zr 配位構造の形成、即ち、4 量体の 2 頂点同士の結合をさらに増やしたより大きな秩序構造を造ることは可能であると考えられる。

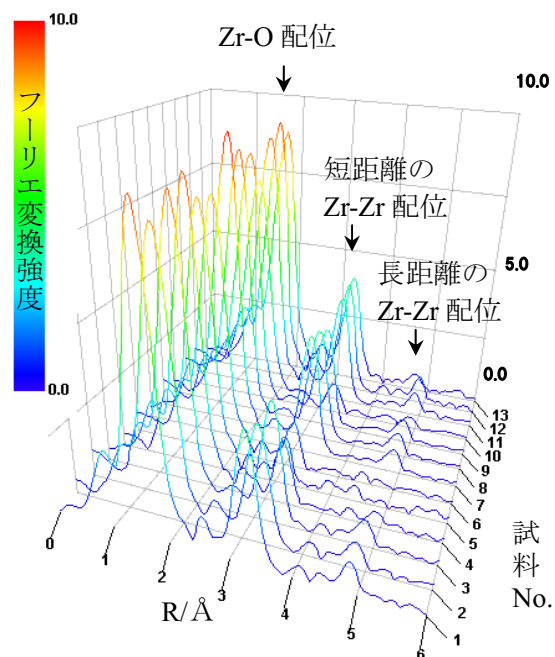
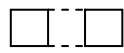
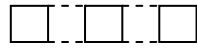
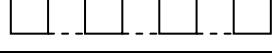
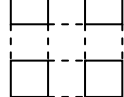


Fig.3. 各試料のフーリエ変換スペクトル

Table 1. 各試料の化学組成並びに各 Zr-Zr 配位数、配位距離および Debye-Waller 因子

試料 No.	[Zr] /M	pH	エージング		短距離の Zr-Zr 配位			長距離の Zr-Zr 配位		長距離 R / 短距離 R	備考
			温度	日数	N	R/Å	DW /Å	N	R/Å		
1	0.01	2.12	室温	3	3.4	3.595	0.079	1.9	5.146	1.43	
2	0.01	2.10	室温	12	3.8	3.602	0.084	1.8	5.137	1.43	
3	0.01	2.06	室温	26	3.5	3.606	0.081	1.9	5.140	1.43	
4	0.01	1.94	50°C	3	1.8	3.613	0.082	1.1	5.175	1.43	
5	0.01	1.89	50°C	12	1.3	3.480	0.084	-	-	-	
6	0.01	1.87	50°C	26	2.3	3.470	0.101	-	-	-	
7	0.1	1.17	室温	3	3.3	3.599	0.078	1.7	5.145	1.43	
8	0.1	1.18	室温	12	3.5	3.605	0.081	1.8	5.145	1.43	
9	0.1	1.12	室温	26	3.5	3.608	0.083	1.8	5.150	1.43	
10	0.1	0.97	50°C	26	1.5	3.640	0.095	0.9	5.163	1.42	
11	0.01	2.08	室温	12	3.9	3.606	0.084	1.9	5.161	1.43	段階的に希釈
12	0.01	2.07	室温	12	3.5	3.603	0.080	2.0	5.154	1.43	エージング溶液と新溶液の混合
13	-	-	室温	-	2.0	3.559	0.063	1.0	5.032	1.41	ZrOCl ₂ · 8H ₂ O 結晶

Table 2. 4 量体を単位とした重合体の構造と Zr-Zr 配位数の理論値

構造	短距離の Zr-Zr 配位数	長距離の Zr-Zr 配位数
	2.5	1.5
	2.67	1.67
	2.75	1.75
	3	2.25

□ : 4 量体

-- : 2 重の OH 架橋

試料 No.1~3、4~6 および 7~9 の各組でエージング時間に伴う pH の低下が見られた。室温でのエージングでは Zr-Zr 配位数や配位距離は大きく変化しないが、エージングによって僅かに化学変化することが示唆された。

Fig.4 にエージング温度の異なる溶液のフーリエ変換スペクトルを示す。エージング温度によってフーリエ変換スペクトルに大きな違いが見られた。[Zr]=0.1M では、フーリエ変換スペクトルの第二、第三ピークが 50°C のエージングによって長距離側にシフトした。一方、Zr-O 配位に関わる第一ピークはほとんどシフトしていなかった。このことから、4 量体において Zr-Zr 同士を結んでいる 2 重の OH 架橋の一部が結合から解かれた可能性が考えられる。

50°C でエージングした [Zr]=0.01M 溶液のフーリエ変換スペクトルには第三ピークが認められず、4 量体の構造はほとんど消失していることがわかった。また、第一、第二ピークは短距離側にシフトしており、Zr-O 配位および Zr-Zr 配位の両方の距離が縮まることがわかった。さらに、pH は室温に比べて 50°C エージングのほうが 0.19 低かった。このことから、Zr-Zr 間を介する OH が H⁺ を放出し O²⁻ に変化した可能性が考えられる。

オキシ塩化 Zr 溶液を加熱することで酸化ジルコニウムが生成することはよく知られている[4]。50°Cでエージングした溶液ではその中間体が生成したと考えられる。このような構造が検出された先例はなく、その機能も未知である。これらの中間体は一般的な塩化 Zr 溶液とは異なると考えられるため、新機能の発現が期待される。

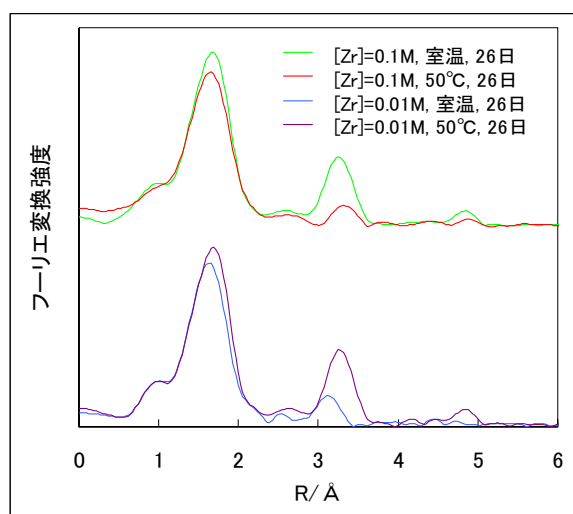


Fig.4. エージング温度の異なる溶液のフーリエ変換スペクトル

今後の課題：

今までにない新規な溶存構造をとる可能性を求めて、加水分解条件を再検討する。本実験で試みた長距離の Zr-Zr 配位の定量解析によれば、Fig.2 のような秩序的な重合体を検出できると考えられる。このような秩序的な重合体が新機能発現の鍵になるものと考えられる。また、酸化 Zr の前駆体と推定される化学種は一般的な塩化 Zr 水溶液とは異なる機能を持つ可能性があるため、この化学種の応用機能を探索する。

参考文献：

- [1] A. Clearfield, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **14**, 91, (1964).
- [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**, 785, (1986).
- [3] 高崎史進, 小川信明, 鈴木敏久, 中島靖, 脇田崇弘, 鈴木理紗, *分析化学*, **59**(6), 447, (2010).
- [4] 村瀬嘉夫, 加藤悦朗, *窯業協会雑誌*, **84**, 478, (1976).