

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

高崎 史進<sup>a</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</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

[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]及び[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]を変化させた(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrOH(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液の Zr-K 吸収端の EXAFS を測定し、溶存構造を解析した。[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]及び[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]に依存した炭酸イオンの配位数変化によると推定される Zr-O 配位距離の変化を観測した。[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]=1.0~2.0mol/L では、Zr-O 配位数及び配位距離がほとんど変化せず、溶存構造が安定であることがわかった。炭酸イオン配位数に関わる[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]及び[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]条件の一端が明らかになった。

キーワード： 炭酸ジルコニウムアンモニウム溶液、炭酸イオン、配位

### 背景と研究目的：

炭酸 Zr アンモニウム溶液は製紙、塗料などの分野で架橋剤として使用される。Fig.1 に炭酸 Zr アンモニウムの結晶(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrOH(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O(以下、結晶)中の Zr 周辺構造[1]を示す。炭酸 Zr アンモニウム溶液中の Zr 化学種も Fig.1 と同様に、2 重の OH 基を介した Zr の重合体に炭酸イオン CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が二座配位した形態をとると推測される。実際の溶液中では、その成分濃度によって重合度、幾何構造及び炭酸イオンの配位数が多様に変化することが想定されるが、我々の知る限りこれら溶存構造に関する研究は無い。

架橋剤としての作用機構は、この炭酸イオンがポリビニルアルコール(以下 PVA)のような高分子化合物の水酸基等の配位子と置換反応することによると考えられる。したがって、Zr 化学種の溶存構造は架橋のような機能に大きく影響すると考えられる。2007B1843、2008B2117 では、塩化 Zr 溶液について EXAFS 構造解析を実施した。その結果、[H<sup>+</sup>]、[Cl<sup>-</sup>]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<sup>-</sup>]/[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[2]。

本研究の最終目標は Zr 溶液の溶存構造を制御して新機能を有した Zr 溶液を開発することである。炭酸 Zr アンモニウムにも塩化 Zr と同様に機能に優れた構造と条件が存在すると考えられるが、炭酸イオンの配位を受けていることや、アニオン型であることなど塩化 Zr 溶液と比較して構造は複雑であり、その条件も全く異なる。

2007B1920 では炭酸 Zr アンモニウムの EXAFS 構造解析を実施したが、本課題ではさらに詳細な成分濃度依存を解明するためにより広い成分濃度範囲で実験を行った。また、前回の実験では、結晶構造を持たないアモルファスの炭酸 Zr から溶液を直接合成したが、本課題では構造解析の単純化のために構造既知の結晶を溶解した溶液を用いた。

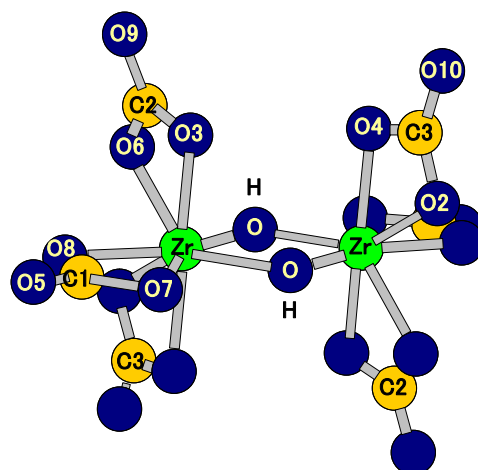


Fig.1. 炭酸 Zr アンモニウム  
(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>ZrOH(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2H<sub>2</sub>O  
結晶中の Zr 二量体の構造

**実験：**

炭酸  $Zr(OH)_a(CO_3)_b \cdot nH_2O$  ( $a \approx 3.2$ ,  $b \approx 0.4$ ,  $n \approx 6.9$ , 第一稀元素化学工業) 642 g、イオン交換水 450 g 及び炭酸水素アンモニウム(特級試薬、純度 99%、キシダ化学) 810 g の混合スラリーを 75°C まで加熱し、20 分保持し、炭酸 Zr アンモニウム溶液を得た。その溶液を約 5°C で 1 週間保持して炭酸 Zr アンモニウムの結晶[1]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及びアンモニア水(特級試薬 25%、シグマアルドリッチ)を添加して  $[NH_4^+]$  及び  $[CO_3^{2-}]$  を変化させた炭酸 Zr アンモニウム溶液を調製した。また、結晶を粉碎し、窒化ホウ素で希釈した 1 mm 厚、10 mm 径のペレットを作成した。これらの溶液及びペレットの 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 1 mm、 $[Zr]=0.1M(mol/L)$  は 15 mm とした。5 分の測定を 3 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。

**結果及び考察：**

各測定試料の化学組成並びに Zr-O 配位数、配位距離及び Debye-Waller 因子(以下 DW)を Table 1 に示す。Fig.2 に成分濃度の異なる溶液及び結晶のフーリエ変換スペクトルを示す。このフーリエ変換第一ピークを Zr-O 配位と仮定してフィッティングした。

Table 1. 測定試料の化学組成並びに Zr-O 配位数、配位距離及び Debye-Waller 因子

試料 No.	[Zr] /M	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] /M	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] /M	pH (20°C)	Zr-O 配位			備考
					N	R/Å	DW/Å	
1	0.1	0.3	0.3	8.34	7.3	2.205	0.098	
2	0.1	0.4	0.3	8.85	7.4	2.202	0.099	
3	0.1	0.6	0.3	9.27	7.3	2.202	0.103	
4	0.1	0.8	0.3	9.48	7.3	2.201	0.107	
5	0.1	1.0	0.3	9.73	7.3	2.197	0.110	
6	0.1	1.2	0.3	9.86	7.3	2.191	0.110	
7	0.1	1.4	0.3	9.96	7.2	2.187	0.110	
8	0.1	1.6	0.3	10.01	7.3	2.186	0.112	
9	0.1	1.8	0.3	10.06	7.3	2.184	0.111	
10	0.1	2.0	0.3	10.15	7.5	2.177	0.114	
11	0.1	0.4	0.4	8.13	7.7	2.208	0.087	
12	0.1	0.6	0.6	7.88	8.9	2.211	0.077	
13	0.1	0.8	0.6	8.86	8.7	2.211	0.079	
14	0.1	1.0	0.6	9.18	8.7	2.212	0.081	
15	0.1	1.2	0.6	9.38	8.1	2.210	0.083	
16	0.1	1.6	0.6	9.60	7.7	2.211	0.092	
17	0.1	1.8	0.6	9.69	7.5	2.206	0.092	
18	0.1	2.0	0.6	9.75	7.4	2.205	0.096	
19	0.1	0.8	0.8	7.92	9.0	2.213	0.080	
20	0.1	1.0	1.0	7.83	8.9	2.211	0.078	
21	0.1	1.2	1.0	8.46	8.7	2.213	0.080	
22	0.1	1.6	1.0	9.02	8.7	2.212	0.079	
23	0.1	1.8	1.0	9.22	8.8	2.212	0.079	
24	0.1	2.0	1.0	9.36	8.9	2.213	0.080	
25	0.1	2.2	1.0	9.47	8.7	2.214	0.080	
26	0.1	2.4	1.0	9.52	8.9	2.211	0.079	
27	0.1	2.6	1.0	9.64	8.8	2.208	0.076	
28	0.1	1.4	1.4	7.92	9.0	2.213	0.080	
29	0.1	1.6	1.4	8.23	8.9	2.211	0.079	
30	0.1	2.0	1.4	8.74	8.6	2.210	0.077	
31	0.1	1.6	1.6	7.76	8.9	2.211	0.079	
32	0.1	2.0	1.6	8.37	9.0	2.210	0.078	
33	0.1	2.0	1.8	8.06	8.7	2.212	0.079	
34	0.1	2.0	2.0	7.84	8.8	2.210	0.077	
35	0.1	0.3	0.3	8.28	7.9	2.208	0.089	測定直前に調製した。
36	-	-	-	-	8.0	2.219	0.088	(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ZrOH(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O 結晶ペレット

Fig.3 に  $[NH_4^+]$  と Zr-O 配位距離の関係を示す。Fig.4 に pH と Zr-O 配位距離の関係を示す。 $[CO_3^{2-}]$  によらず、 $[NH_4^+]$  の増加即ち pH 上昇に伴って Zr-O 配位距離は低下した。この傾向は  $[CO_3^{2-}]$  が低いほうが顕著であった。Fig.5 及び Fig.6 に  $[CO_3^{2-}]$  と Zr-O 配位距離及び配位数の関係を示す。Fig.5 からも  $[CO_3^{2-}]$  の増加に伴う Zr-O 配位距離の増大が確認された。また、Fig.1 に示した Zr 化学種の構造では、Zr-OH 及び Zr-O<sub>3</sub>C による 2 種類の Zr-O 配位が存在し、Zr-O<sub>3</sub>C によるものが 0.1 Å ほど長い。したがって、 $[NH_4^+]$  及び  $[CO_3^{2-}]$  に伴う Zr-O 配位距離の変化は Zr に対する炭酸イオンの

配位数を反映したものと考えられる。Fig.2 において、 $[\text{NH}_4^+]$ の増加にともなって  $3.2\text{\AA}$  付近のピークの右肩成分が消失した。一方、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 増加の場合は、右肩成分が大きくなっている(Fig.2 No.12, 13)。

この右肩成分は、Fig.1 の Zr 原子及び炭酸イオンの C2 と O9 のような直線的経路(約  $3.9\text{\AA}$ )の多重散乱によると考えられる。即ち、右肩成分の増加は炭酸イオンの配位数の増加を表している。 $[\text{NH}_4^+]$ 及び $[\text{CO}_3^{2-}]$ にともなう右肩成分及び Zr-O 配位距離の挙動から推測される炭酸イオンの配位数増減の傾向は一致した。炭酸イオンの脱離に伴い Zr 化学種同士の重合も起こっていると推定されるが、この右肩成分のために定量的に Zr-Zr 配位数を求めることが困難となっている(Zr-Zr 配位距離は約  $3.5\text{\AA}$ )。

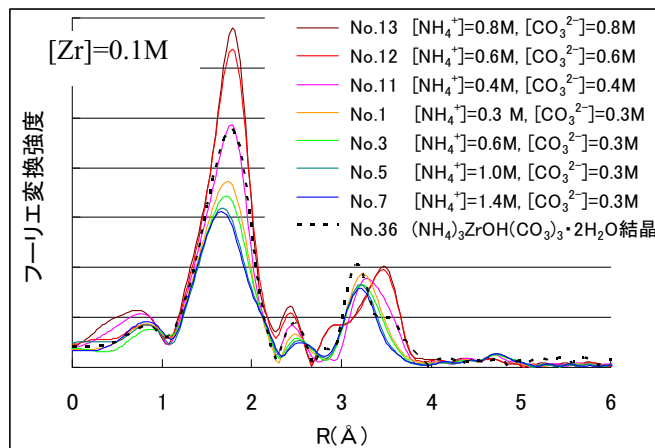


Fig.2. 炭酸 Zr アンモニウム溶液及び結晶のフーリエ変換スペクトル

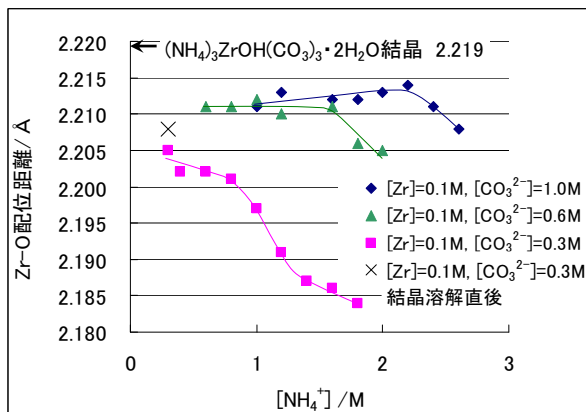


Fig.3.  $[\text{NH}_4^+]$ と Zr-O 配位距離の関係

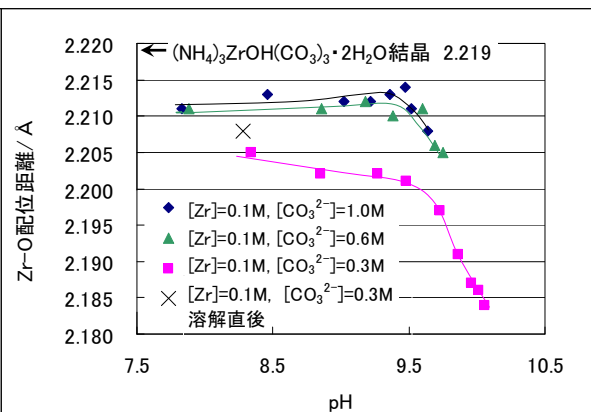


Fig.4. pH と Zr-O 配位距離の関係

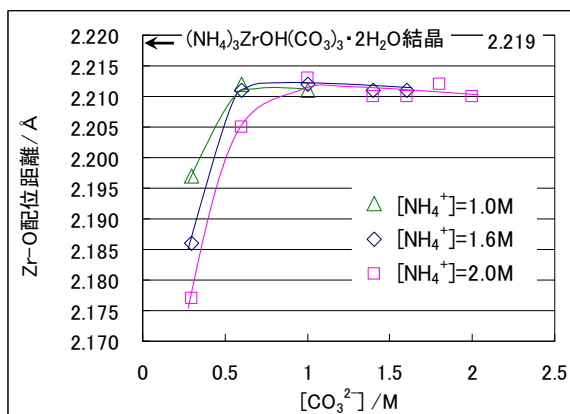


Fig.5.  $[\text{CO}_3^{2-}]$ と Zr-O 配位距離の関係

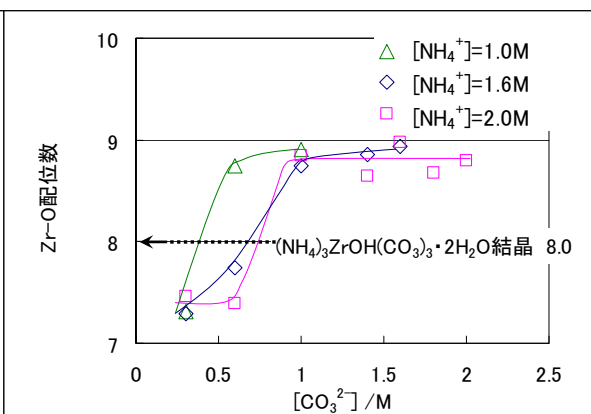


Fig.6.  $[\text{CO}_3^{2-}]$ と Zr-O 配位数の関係

Fig.5 及び Fig.6 より $[\text{NH}_4^+]$ によらず $[\text{CO}_3^{2-}]=1.0\sim 2.0\text{M}$ の範囲で、Zr-Zr 配位距離及び Zr-Zr 配位数の変化がほとんどなく、溶存構造が安定であることが示唆された。Fig.2 の第一配位圏のピーク位置、強度及び DW の一致から、 $[\text{NH}_4^+]=0.4\text{M}$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]=0.4\text{M}$  では結晶と同等の炭酸イオン 3 配位構造を維持できると考えられる。

産業利用上の炭酸 Zr アンモニウム溶液は、PVA などと反応する前の状態では、構造の安定が必要であり、一方、反応中には炭酸イオンが適度に脱離するほうが望ましいと考えられる。炭酸 Zr アンモニウムと PVA との反応モデルを式(1)に、また、炭酸 Zr アンモニウムの自己重合反応モデ

ルを式(2)に示す。式(1)のように PVA 共存下では炭酸イオンが脱離すると、代わりに PVA の OH 基が配位すると考えられる。一方、式(2)のように、PVA が存在せずに炭酸イオンの脱離した場合は、OH の 2 重架橋を形成し Zr 化学種同士の重合が起こると考えられる。したがって、炭酸イオンの配位数変化が起こる  $[\text{NH}_4^+]$  及び  $[\text{CO}_3^{2-}]$  領域が明らかになったことは貴重な成果である。また、意図的に炭酸イオンを脱離させて自己重合を促進したり、他の配位子を導入することで、新たな Zr 化合物を合成することも可能である。

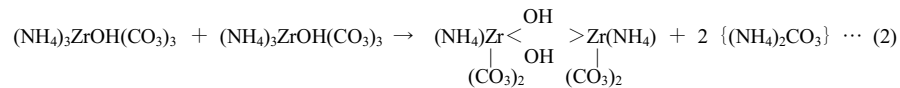
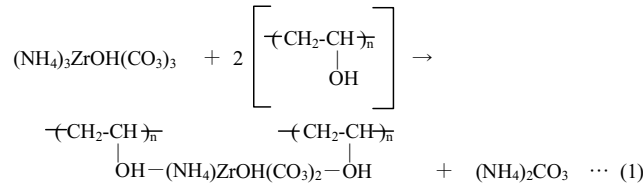


Fig.7 に結晶、試料 No.25 及び FEFF6[3]で理論計算したフーリエ変換スペクトルを示す。No.25 は Zr-O 配位距離が最大であり、炭酸イオンの配位数が最大水準にあると推定される試料である。これらの理論計算スペクトルは Zr に対する OH 及び  $\text{CO}_3^{2-}$  の配位数による変化を表している。 $\text{CO}_3^{2-}$  は二座配位すると仮定した。理論計算では第一配位圏として Fig.1 における Zr-OH 配位(2.1128 と 2.1142 Å の平均)、Zr-O6 配位(2.2157 Å)、Zr-C3(2.6371 Å)配位の 1 回散乱及び Zr-C3-O2-Zr(3.0836 Å) の経路の多重散乱を積算した。また、第二配位圏として Fig.1 における Zr-Zr 配位(3.498 Å)の 1 回散乱、Zr-O5-C1-Zr 及び Zr-C2-O9-C2-Zr(ともに 3.8982 Å)の多重散乱を積算した。第一配位圏の計算で OH の配位数が 0 または 2 の場合、それぞれ第二配位圏の Zr-Zr 配位数を 0 または 1 とした。第一配位圏の DW の自乗は演算 1、3 で  $0.006 \text{ \AA}^2$ 、演算 5、7 で  $0.0064 \text{ \AA}^2$ 、演算 2、4、6 及び 8 では  $0.008 \text{ \AA}^2$  とした。第二配位圏は全て  $0.0064 \text{ \AA}^2$  とした。これら理論計算スペクトルの第一配位圏を Zr-O 配位としてフィッティングしたとき、DW は  $0.078 \sim 0.083 \text{ \AA}$  であった。試料 No.25 及び結晶の Zr-O 配位数はそれぞれ 8.0 及び 8.7 であり、また DW はそれぞれ  $0.088$  及び  $0.080 \text{ \AA}$  であった。

これらのことから、No.25 では結晶よりも多くの炭酸イオンが配位していると推定される。Fig.7 の理論計算では、No.25 は炭酸イオン配位数 6 のモデルと最も一致した。このモデルでは、単核の Zr に炭酸イオンが二座配位で 6 配位している。このような化学種は今までに報告されていない。新たな機能の発現や、他の Zr 化合物の前駆体としての応用が期待される。

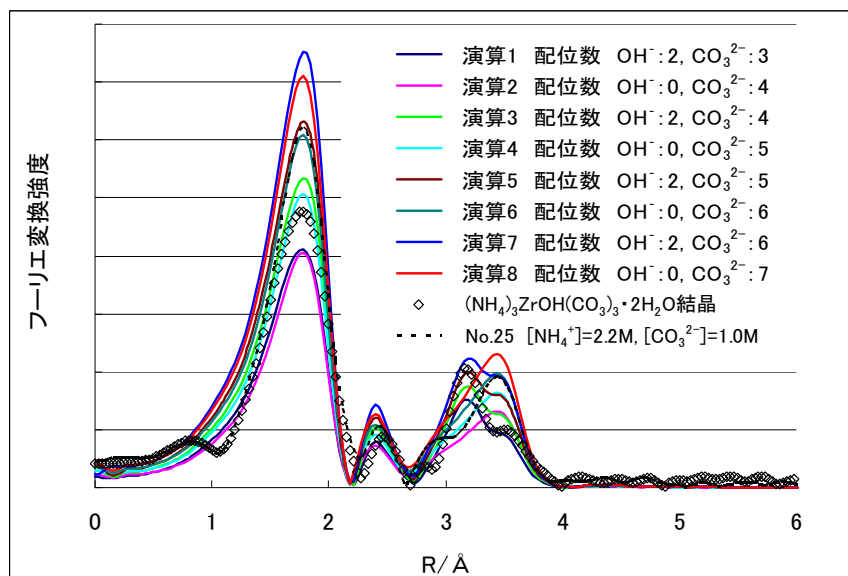


Fig.7. 試料 No.25 及び FEFF6[3]で理論計算したフーリエ変換スペクトル

#### 今後の課題：

本研究で認められた構造の違いと架橋のような応用性能との関係を解明し、機能に優れた構造と溶液条件を特定する。また、本研究で明らかになった炭酸イオンの脱離に関する成分濃度条件に基づき炭酸イオンの配位数を制御することで反応活性制御や新たな構造の可能性を検討する。

炭酸 Zr アンモニウム溶液には本研究のように結晶を溶解する方法と炭酸 Zr を直接溶解する 2 つの基本的な製造方法がある。本報では触れていないが 2007B1920 で測定した炭酸 Zr を直接溶解した溶液のスペクトルとの比較から、製法によって溶存構造が大きく異なるようである。この 2 法の使い分けあるいは組み合わせによって機能と構造の関係をより詳細に明らかにし、その検討の中で新構造の溶液ができることを期待する。また、EXAFS 解析で、第二配位圏において Zr-Zr 配位の情報を、炭酸イオンの配位と区別して抽出できるよう解析手法を改良する必要がある。

#### 参考文献：

- [1] A. Clearfield, *Inorganica Chimica Acta*, **4:1**, 166, (1970).
- [2] 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).
- [3] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *J. Phys. Rev. B*, **52**, 2995, (1995).