

2012B1901

BL14B2

炭酸ジルコニウムアンモニウムの EXAFS 解析 (V) EXAFS Analysis of Ammonium Zirconium Carbonate (V)

高崎 史進^{a,c}, 中島 圭一^b, 小川 信明^c, 藤原 一彦^c
Fumiyuki Takasaki^{a,c}, Keiichi Nakajima^b, Nobuaki Ogawa^c, Kazuhiko Fujiwara^c

^a第一稀元素化学工業(株), ^b日本パーカライジング株式会社, ^c秋田大学
^aDaiichi Kigenso Kagaku Kogyo. Co., Ltd., ^bNihon Parkerizing. Co., Ltd., ^cAkita University

グリコール酸、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リン酸、EDTA およびエチドロン酸を加えた炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液の Zr-K 吸収端 EXAFS 解析を行った。エチドロン酸、EDTA およびリン酸を加えた場合に、添加剤濃度増加に伴う EXAFS 振動およびフーリエ変換スペクトルの変動が確認された。これは、添加剤による配位子置換反応に起因すると考えられる。これらの添加剤のなかで、特にエチドロン酸はジルコニウムの構造を変える効果が大きいことがわかった。

キーワード： 金属表面処理、クロムフリー、炭酸ジルコニウムアンモニウム(AZC)、溶存構造、EXAFS 解析

背景と研究目的：

従来、金属表面処理の分野では、防錆性能、コストおよび処理の容易さ等の利点から六価クロムによる化成処理が主流であった。六価クロムの有害性が認知され、家電製品への含有を規制する RoHS 指令が発令された近年においては、六価クロムの全廃が業界の最終目標となっている。しかし、六価クロムの代替は容易ではなく、今なお多くの検討が続けられている。

六価クロムの代替候補としてジルコニウム(Zr)が注目されている^[1,2]。なかでも炭酸 Zr アンモニウム (Ammonium Zirconium Carbonate、以下 AZC) 水溶液は、低毒性かつ水溶性高分子化合物との反応性に富む等の理由から、利用の拡大が期待されている。

Zr イオンの溶存構造が溶液の成分組成に依存して変化することは古くから知られている^[3,4]が、その溶存構造の詳細および応用機能との関係についてはよくわかっていなかった。我々は、塩化 Zr 水溶液の EXAFS 解析により、成分組成の違いによる溶存構造変化とポリビニルアルコールに対する架橋性能の相関について初めて明らかにした^[5]。また、AZC 水溶液についても溶存構造と架橋性能に相関があることを報告した^[6,7]。

AZC 水溶液が適用される金属表面処理薬剤には腐食防止助剤としてキレート剤が添加される場合がある^[8,9]が、このキレート剤は、Zr イオンに作用し、その溶存構造を変える可能性がある。そして、それが、バリア性、密着性等皮膜物性を支配する皮膜構造にダイレクトに影響する可能性が考えられる。この因果関係を解明し、優れた防錆性能を有する皮膜を与える Zr イオンの溶存構造を見出すことにより、六価クロムフリーの拡大が期待できる。本研究では、金属表面処理薬剤を模し、種々キレート剤を添加した AZC 水溶液におけるキレート剤の Zr イオン構造への影響を解明することを目的として、AZC 水溶液中の Zr イオンの溶存構造について、Zr-K 吸収端 EXAFS 解析により検討した。

実験：

炭酸ジルコニウム $(\text{Zr}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 、 $a \approx 3.2$ 、 $b \approx 0.4$ 、 $n \approx 6.9$ 、炭酸水素アンモニウム、アンモニア水および純水を混合し、エージングすることで、 $[\text{Zr}] = 3 \text{ M}$ ($[\text{Zr}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{CO}_3^{2-}] = 1.0:2.2:1.7$) の AZC 水溶液を調製した。この AZC 水溶液にグリコール酸、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、EDTA、リン酸水素二アンモニウム、エチドロン酸のいずれかを加えた。さらにアンモニア水の添加により pH 調整した後、純水で $[\text{Zr}] = 0.1 \text{ M}$ (ZrO_2 換算で 1.0 wt%) に希釈した。これらの溶液の pH は 9.0~9.2 であった。また、結晶 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[10] (ZrO_2 換算で 30 wt%) 0.13 g と窒化ホウ素 0.52 g を均一に混合した粉末を成型し 1 mm 厚のペレットとした。

AZC 水溶液および結晶について、17.6~19.5 keV のエネルギー範囲の X 線吸収スペクトルを透

過法クイックスキャンで測定した。二結晶分光器には Si(111) を使用した。溶液をポリエチレン袋に入れて (光路長 15 mm)、5 分のスキャンを 3 回行い、スペクトルを積算した。AZC 結晶のペレットは 3 分スキャンを 2 回行った。EXAFS 解析には REX2000 (RIGAKU 製) を用いた。

結果および考察：

[エチドロン酸] = 0~0.122 M の AZC 水溶液および AZC 結晶 $(\text{NH}_4)_3\text{Zr}(\text{OH})(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Zr-K 吸収端 EXAFS 振動スペクトル $k^3\chi(k)$ およびそのフーリエ変換スペクトルをそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す。同様に [EDTA] = 0~0.020 M ならびに [リン酸] = 0~0.081 M の $k^3\chi(k)$ およびフーリエ変換スペクトルをそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4、Fig. 5 および Fig. 6 に示す。

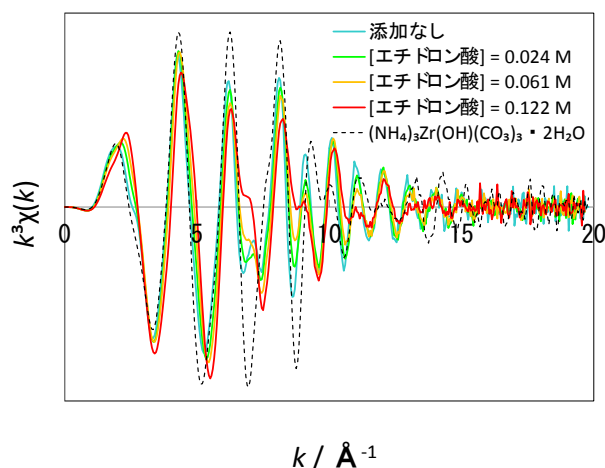


Fig. 1 [エチドロン酸] = 0~0.122 M の AZC 水溶液および結晶の Zr-K 吸収端 EXAFS 振動スペクトル

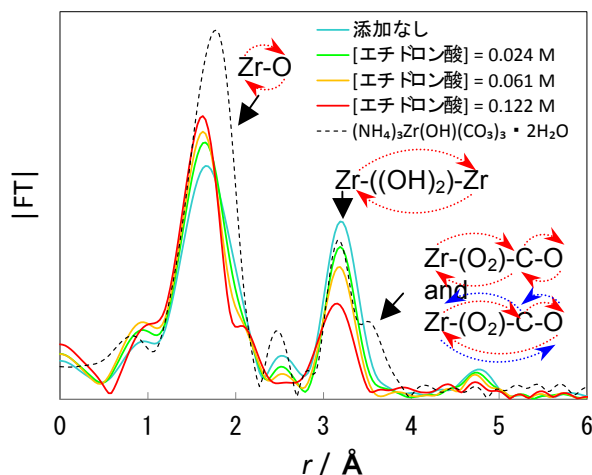


Fig. 2 [エチドロン酸] = 0~0.122 M の AZC 水溶液および AZC 結晶のフーリエ変換スペクトル。赤および青の矢印：光電子散乱経路

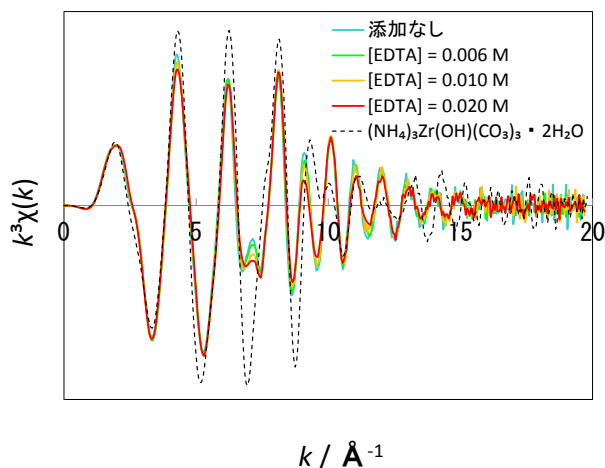


Fig. 3 [EDTA] = 0~0.020 M の AZC 水溶液および結晶の Zr-K 吸収端 EXAFS 振動スペクトル

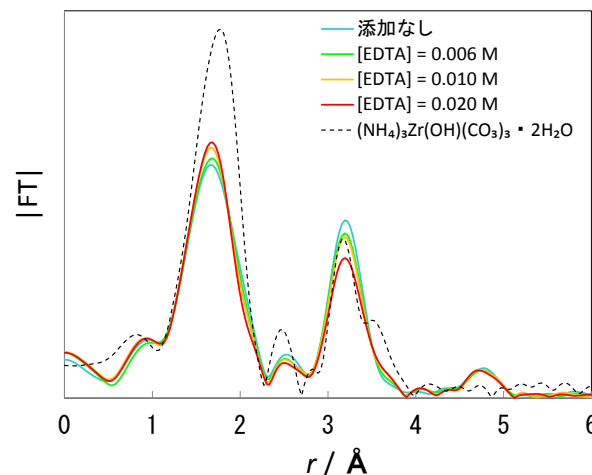


Fig. 4 [EDTA] = 0~0.020 M の AZC 水溶液および AZC 結晶のフーリエ変換スペクトル

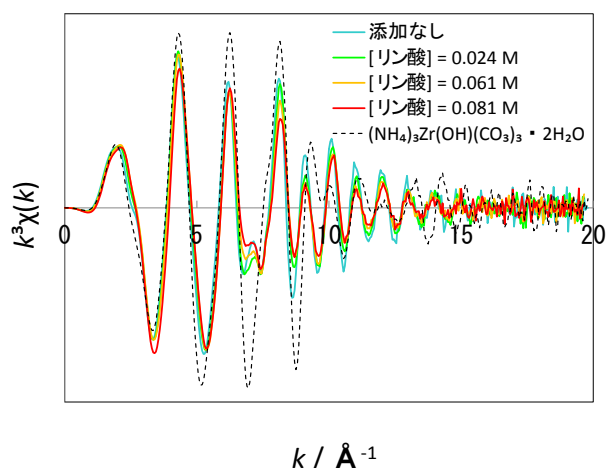


Fig. 5 [リン酸] = 0~0.081 M の AZC 水溶液および結晶の Zr-K 吸収端 EXAFS 振動スペクトル

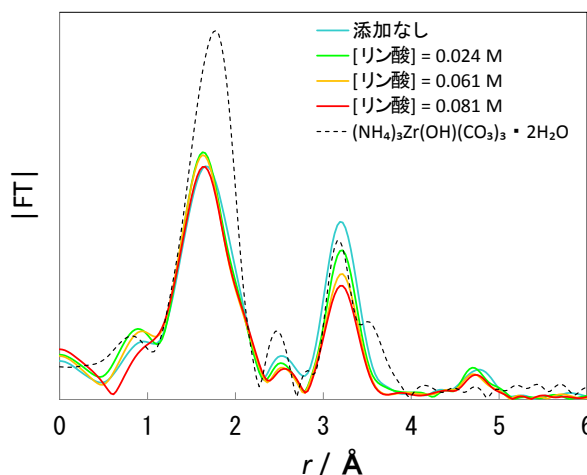


Fig. 6 [リン酸] = 0~0.081 M の AZC 水溶液および AZC 結晶のフーリエ変換スペクトル

次に AZC 結晶 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の Zr イオン周辺構造モデルを Fig. 7 に示す。この周辺構造の基本的な構成要素である二重の OH^- 架橋による Zr イオン同士の重合および Zr に対する炭酸イオンの二座配位構造は、AZC 水溶液においても同様であると考えられる。この二座配位構造では Zr および配位子の炭酸イオンの Zr-(O₂)-C-O が直線的に配置し、その多重散乱経路長が約 3.9 Å であるため、フーリエ変換スペクトルにおいて Zr-Zr 配位 (3.6 Å) の近傍にこの多重散乱の成分が現れる。従って、各溶液のフーリエ変換スペクトルにおける 1.7 Å、3.2 Å 付近および 3.5 Å のものは、それぞれ Zr-O 配位、Zr-Zr 配位および Zr-(O₂)-C-O 配位 (多重散乱) によるものと推定される。

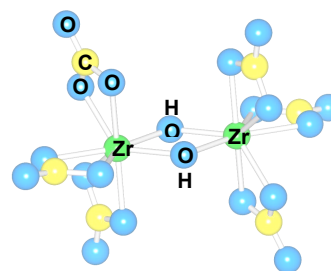


Fig. 7 AZC 結晶 $(\text{NH}_4)_3\text{ZrOH}(\text{CO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中の Zr イオンの周辺構造モデル^[10]

エチドロン酸、EDTA およびリン酸を添加した AZC 水溶液のフーリエ変換スペクトル (Fig. 2, 4 および 6) において、これらの添加剤の添加量に伴う 3~3.5 Å のピークの減衰が認められた。この減衰は特にエチドロン酸を添加した系で顕著であった。このことは、これらの添加剤の添加により AZC の溶存構造が変化したことを示唆している。グリコール酸、酒石酸、シュウ酸、クエン酸を添加した系では、エチドロン酸、EDTA およびリン酸の系ほど明確な変動は認められなかった。

エチドロン酸、EDTA およびリン酸の添加によるこの変化について、2つの要因が考えられる。ひとつは、Zr-(OH)₂-Zr の重合構造が解重合することにより Zr-Zr 配位数が減少した可能性である。これは、Zr イオンを架橋する OH^- と添加剤の配位子置換反応によって誘起されると考えられる。もうひとつは、エチドロン酸、EDTA およびリン酸と炭酸イオンとの配位子置換反応が考えられる。特に、エチドロン酸を添加した場合には、添加量に伴い 3~3.5 Å のピークが減衰すると同時に、ピーク位置が短距離側にシフトする傾向が見られた。これは、長距離成分である Zr-(O₂)-C-O 配位が減少した可能性を示している。

結論：

グリコール酸、酒石酸、シュウ酸、クエン酸、リン酸、EDTA およびエチドロン酸のなかで、エチドロン酸、リン酸および EDTA は Zr イオンに配位し、Zr 化学種の溶存構造を変える効果が強いことが示唆された。この知見は AZC 系金属表面処理薬剤の溶存構造制御および溶存構造に起因すると考えられる様々な現象を理解する上で大変有益なデータである。

今後の課題：

AZC 水溶液を用いた表面処理皮膜の防錆性能等の特性を評価し、Zr イオンの溶存構造と皮膜性能の関係を明らかにする。その結果をもとに、金属表面処理薬剤として優れたものの構造を特定

する。

参考文献：

- [1] 盛屋 善夫、防錆処理、**52**、215 (2008).
- [2] Ryosuke Sako, Junichi Sakai, *Surf. Coat. Tech.*, **219**, 42 (2013).
- [3] J. S. Johnson, K. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3937 (1956).
- [4] A. K. Babko, G. I. Gridchina, *Russ. J Inorg. Chem.*, **6**, 680 (1961).
- [5] 高崎 史進ら、分析化学、**59(6)**、447 (2010).
- [6] 高崎 史進ら、日本分析化学会第 60 年会講演要旨集、39 (2011).
- [7] 高崎 史進ら、日本分析化学会第 61 年会講演要旨集、127 (2012).
- [8] 勝見 俊之ら、公開特許公報 2002-332574 号
- [9] 河上 克之ら、特許公報 5144660 号
- [10] A. Clearfield, *Inorg. Chimi. Acta*, **4**, 166 (1970).
- [11] S. I. Zabinsky et al., *J. Phys. Rev. B*, **52**, 2995 (1995).

©JASRI

(Received: April 18, 2013; Early edition: April 28, 2015; Accepted: June 29, 2015;
Published: July 21, 2015)