



水素製造用隔膜開発における無機親水化層の XAFS 構造解析

沖田 祐介

ユニチカ株式会社 総合研究所

キーワード：チタンアルコキシド, ジルコニウムアルコキシド, ゾル-ゲル法, XANES, EXAFS,

1. 測定実施日

2024 年 5 月 16 日 BL5S1 (2 シフト), 2024 年 6 月 27 日 BL5S1 (2 シフト)
2024 年 9 月 13 日 BL5S1 (1 シフト), 2024 年 10 月 24 日 BL5S1 (1 シフト)
2024 年 11 月 28 日 BL5S1 (2 シフト)

2. 概要

水素発生用アルカリ水電解に使用する隔膜の親水化手法としてチタンアルコキシドおよびジルコニウムアルコキシドでのコーティングを検討している。コーティングにおいて単純にチタン・ジルコニウムアルコキシドをアルコール等の希釈液に添加しコートしたのみでは不均一で粒子の脱落などの課題がある。共酸化させたサンプルの XAFS 測定を行い、Ti-K 端のプリエッジ形状および Ti-K 端および Zr-K 端の EXFAS 解析で共酸化の進行度合いを評価できることが確認できた。また、事前にオリゴマーを調製しコーティングすることで均一なコーティングに成功した。

3. 背景と研究目的

化石燃料からの脱却およびカーボンニュートラル社会の構築を目指し、水素利用が期待されている。水素の製造方法として、水を電気分解して水素と酸素を取り出す手法は水素製造の手段の中でも特に注目されており、その中でもアルカリ水電解はそのコストパフォーマンス・技術成熟度から特に大規模な水電解装置において今後も利用されていくと期待されている。アルカリ水電解の電解槽は電極と電極の間に、発生ガスを隔てるための隔膜が配置されている。隔膜には、電解効率のための薄さ、安全かつ安定した運転のための耐久性、発生ガス滞留防止のための親水性が求められている。

弊社では簡便に上記の耐久性・親水性を向上させる手法として、金属アルコキシドによるコーティングを検討している。アルコキシドは加水分解・加熱重合によって、 $M-O-M$ (M : 金属元素) ないし $M-OH$ 構造を形成しうる薬剤である。アルコキシド種としては、反応性・入手性・アルカリ耐性の面からチタン・ジルコニウム由来の薬剤を使用しているが、チタンはアルカリ耐性の面で、ジルコニウムは反応性の面で課題がある。これらを混合することで上記の課題は克服できる可能性があるが、プラスチック基材に対しては成膜時に高温をかけることができず、現状で無機粒子の脱落等の課題がある。今回、親水膜の構造解析を XAFS を用いて行った。また、組成・製造方法を変更することで構造にどのような変化が起きるのか検討を行った。既報の文献⁽¹⁾等でも複数種の金属アルコキシドにより得られる素材の解析事例は存在するが、そのほとんどは高温焼成した後での構造解析結果であり、100 数十度での低温で成膜したゲル状態での構造解析事例は少ない。ゲル状態での解析手段構築も併せて行った。

4. 実験内容

本検討では、チタンアルコキシドとしてチタンテトライソプロポキシドおよびチタンテトラブトキシドを、ジルコニウムアルコキシドとしてジルコニウムテトライソプロポキシドおよびジルコニウムテトラブトキシドを用いた。上記アルコキシドをアルコール、エーテル等の希釈液中に添加し、そのままあるいは金属に対してモル比で 1:1 になるよう水（同希釈液で 10 倍希釈）を滴下し、部分加水分解したも

のを用いた。アルコキシド液は金属濃度が 0.2M になるように希釈した。酸化粉末は上記液をそのままシャーレ上で加熱、コーティングは上記の液にポリマー多孔膜をディップしてからオーブンで 140℃×1h 加熱し、サンプルを作製した。分析はあいしンクロトロン BL5S1 ビームラインで、Ti-K および Zr-K の XAFS(XANES/EXAFS)によって行った。アルコキシド液はポリエチレン袋中で、酸化粉末は窒化ホウ素で希釈後に錠剤化し、透過法で測定した。コーティング品は蛍光法で測定した。

得られたデータは Athena(ver:0.9.26)を用いて解析を行った。EXAFS は Ti-K 末端に関しては E0:4980eV、k-weight:2、plotting k-weight:2 で k space を、k-range:2-7.5Å で動径構造関数を得た。Zr-K 末端に関しては、E0:18005eV、k-weight:2、plotting k-weight:2 で k space を、k-range:2-8.5Å で動径構造関数を得た。

5. 結果および考察

①アルコキシド由来のチタン/ジルコニウム酸化粉末の XAFS 分析

各 Ti/Zr 比率(Ti/Zr=(A)10/0, (B)8/2, (C)6/4, (D)4/6, (E)2/8, (F)0/10(mol))の酸化粉末の測定を実施した。錠剤を Ti-K 末端(サンプル A～E)で測定した XAFS を図 1・2 に、Zr-K 末端(サンプル B～F)を図 3・4 に記載した。Ti-K 末端は XANES スペクトルの顕著な変化はなく、酸化状態は類似しているものと考えられる。ただし、プリエッジ拡大図ではジルコニウム添加量が増えるほど 4969eV 部分の吸収が減少し、4973-4974eV 部分の吸収が増加するという現象が確認された。既報²⁾ではプリエッジ部分は Ti の結合状態を示すため、Ti-O-Zr の形成を示唆している。また、Zr-K 末端においても Ti-K 末端と同じく、顕著なピーク形状変化は見られず、酸化状態は類似していると考えられる。ただし EXAFS 領域のピークがシフトしており構造変化は起きているものと推察される。

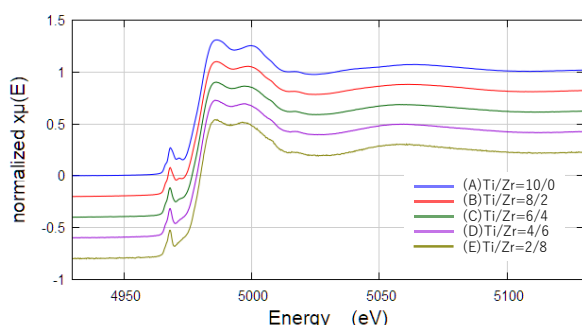


図1. アルコキシド酸化粉末のTi-K XANESスペクトル

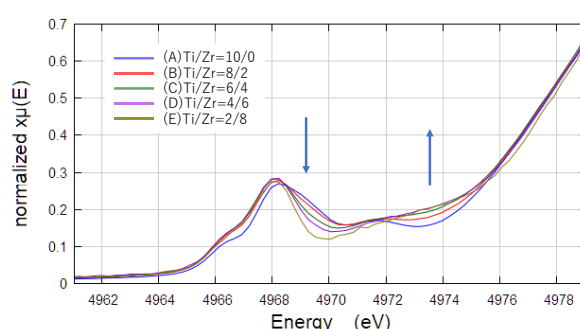


図2. アルコキシド酸化粉末のTi-K XANESスペクトルプリエッジの拡大図

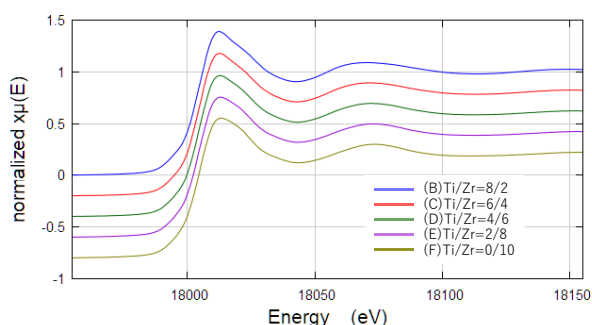


図3. アルコキシド酸化粉末のZr-K XANESスペクトル

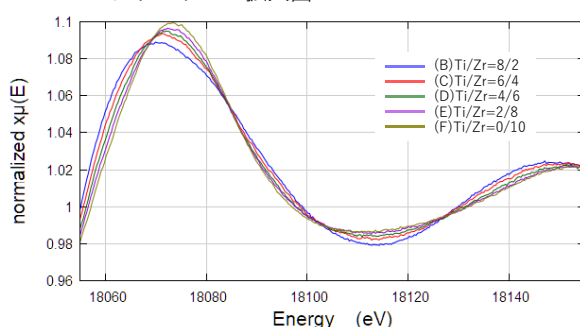


図4. アルコキシド酸化粉末のTi-K XANESスペクトルエッジジャンプ部の拡大図

上記のそれぞれの XAFS スペクトルの EXAFS 領域から動径構造関数を抽出した。Ti の動径構造関数を図 5 に、Zr の動径構造関数を図 6 に記載した。Ti では酸素に由来すると考えられるピークが 1.3Å 付近に現れている。次いで、Ti および Zr 添加量に比例した変化が 2.2~2.3Å 付近のピークおよび 3.1~3.2Å 付近のピークにおいて、観測された。同様な変化が Zr の動径構造関数でも観測できた。それぞれ、文献値¹⁾付近に現れており、Ti-Ti、Ti-Zr に由来するピークが検出可能であった。

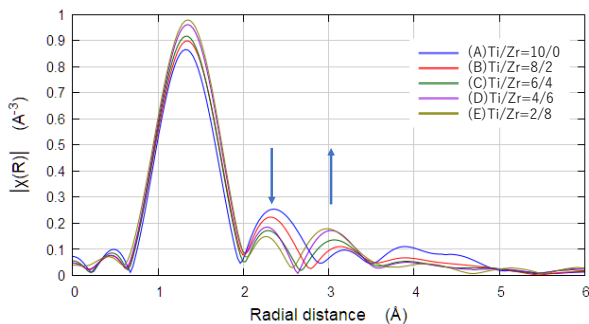


図5. アルコキシド酸化粉末のTi-K端の動径構造関数

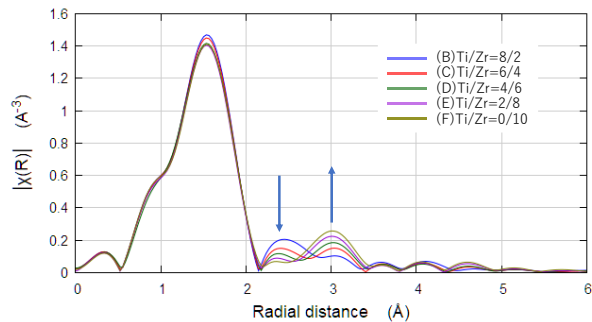


図6. アルコキシド酸化粉末のZr-K端の動径構造関数

②オリゴマー液の調製および評価

チタンアルコキシドおよびジルコニウムアルコキシドは揮発性を持つ試薬であり、またアルコキシドを構成するアルコールの種類や金属元素によっても反応性が大きく変化する。そのため、揮発性に由来するコーティング中の mol 比の変化や反応性の違いに由来する一方のアルコキシド成分のクラスター化、また、重縮合の進行に伴う体積収縮によるクラックの発生などがコーティング条件によっては起こる可能性がある。安定したコーティングを行うためには事前にオリゴマー化を進行させておけば良いと考えられる。今回、溶媒中で部分加水分解を行うことで事前にオリゴマー化を進行させ、その際の液状態での構造変化をXAFSで検討した。

市販のチタンアルコキシドモノマー、ダイマー、オリゴマー、部分加水分解したチタンアルコキシド、Ti/Zr=6/4 の仕込み比で部分加水分解したアルコキシドのそれぞれの希釈液のXANESおよびEXAFSの比較を図7・8・9に記載する。酸化が進行していないアルコキシドは4990eVの吸収端ピークトップ部がブロードであるのに対し、ダイマー・オリゴマーは4987eVにピークが現れている。また、そのピーク強度はダイマーよりもオリゴマーの方が高い。プリエッジ部では酸化の進行に伴い、4968 および 4973eV の強度が減少し、4970eV 付近の強度が増加する傾向が確認でき、オリゴマー化によってXAFSパターンに変化が起ることが確認できた。また、EXAFSでは、モノマーでは見えなかったTi-Tiピークが、ダイマー・オリゴマー化することによって現れることが確認できた。

部分加水分解したTiアルコキシド液はXANES/EXAFS共に市販オリゴマー以上に酸化が進んだ状態であることを確認し、オリゴマーになっていることが確認できた。ただし、Ti/Zr=6/4の部分加水分解品に関しては、オリゴマー化による各種ピーク形状の変化が図2で示した共酸化の効果と一致しているため、XANESのみでは判断できなかった。EXAFSでのTi-Tiピーク、Ti-Zrピークが出現していることから少なくともダイマーにはなっていると判断できる。

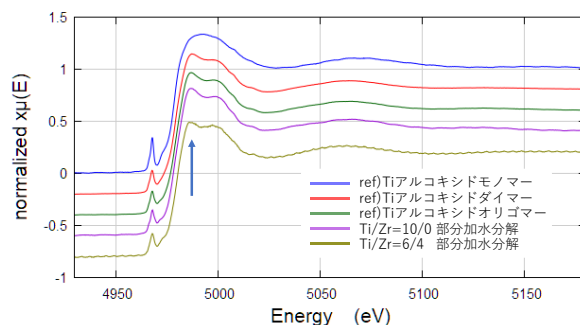


図7. 各種チタンアルコキシドのXANESスペクトル

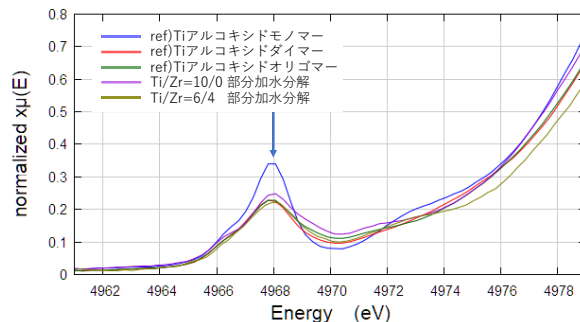


図8. 各種チタンアルコキシドのXANESスペクトルプリエッジ部分の拡大

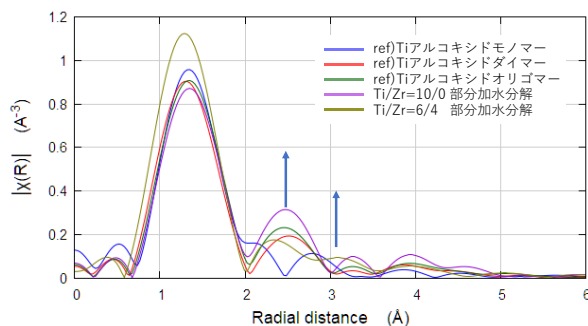


図9. 各種チタンアルコキシドの動径構造関数

③アルコキシドコーティング品の製造と評価

②で検討したオリゴマー液を用いポリマー多孔膜にコーティングを行ったサンプルの比較を行った(図 10-14)。コーティング品は濃度調整が不可能であるため、蛍光法で測定を行ったが、蛍光法で測定したデータであっても、Ti-K 端の XANES プリエッジ・EXAFS、Zr-K 端の EXAFS で Ti/Zr 構成比に応じたスペクトル変化を確認することができ、親水層の構造解析を行うことが可能であった。また、その変化は①で測定した変化に準じており、Ti と Zr が共酸化した親水層がポリマー膜表面に付着していることを確認することができた。

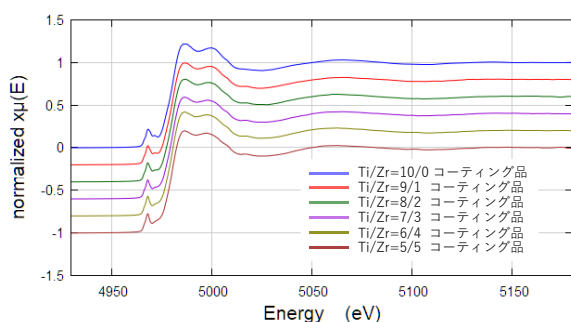


図10. 各種コーティング品のTi-K端 XANESスペクトル

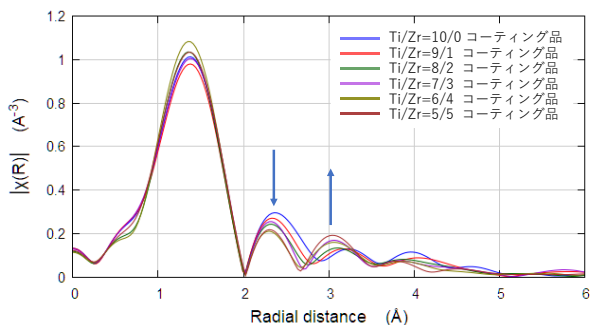


図12. 各種コーティング品のTi-K端の動径構造関数

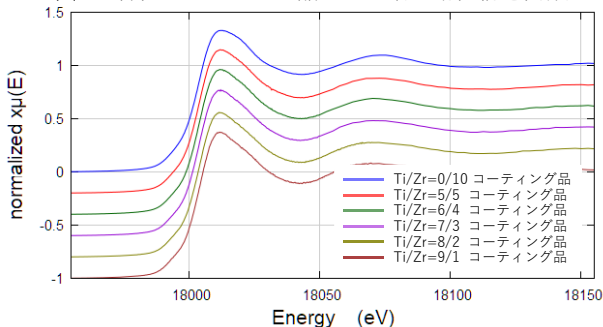


図13. 各種コーティング品のZr-K端 XANESスペクトル

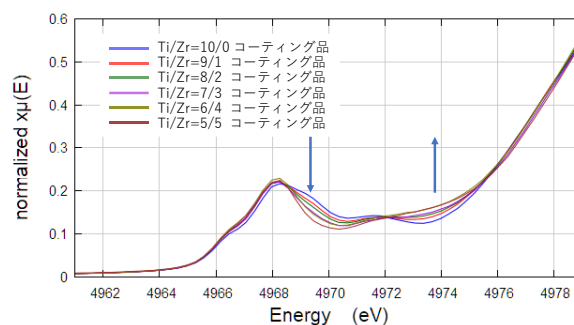


図11.各種コーティング品のTi-K端 XANESスペクトル
プリエッジ部の拡大

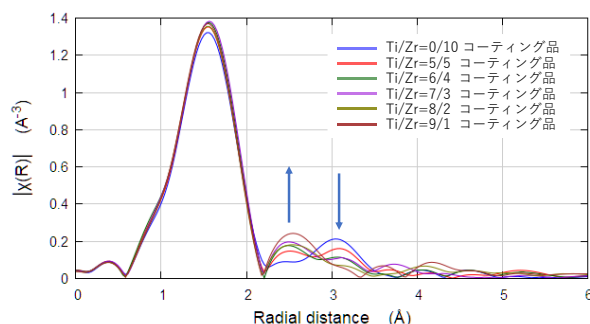


図14.各種コーティング品のZr-K端の動径構造関数

6. 今後の課題

今回の実験により、コーティング液の評価および生成物の共酸化の進行が評価可能となった。今後は各組成比および添加薬剤種類によるコーティング品の物性変化を評価していく。その際、良好な物性を示す親水層と不十分な物性の親水層でどの様に構造が異なるのかに関しても評価を進めていく予定である。

7. 参考文献

1. J. Xu, C. et.al., Chem. Mater., **12**, pp.3347-3355, (2000)
2. Shuji MATSUO et. al., ANALYTICAL SCIENCE, **21**, pp.805-809, (2005)