

Crystal structure analysis for solid electrolyte for fuel cell by x-ray diffraction

野崎 洋, 藤田 悟 Hiroshi Nozaki, Satoru Fujita

(株)豊田中央研究所 Toyota Central R&D Labs., Inc.

1. 測定実施日

2014年2月27日10時-18時(2シフト), BL8S1

2. 概要

燃料電池のプロトン交換膜として利用可能な層状構造を有する薄膜試料の 結晶構造をX線回折で調べた。その結果,積層周期に対応する回折線が観測さ れ,約 22Åの積層周期を有することがわかった。また,面内方向に短距離の 明瞭な秩序構造は無いが,長距離の構造が存在することが示唆された。

3. 背景と研究目的

燃料電池は水素と酸素を反応させて電気を作り,水のみを排出するクリーン なエネルギー源として注目されている。ここで一般的に,水素供給源としての 燃料極から酸素源である空気極にプロトンを伝導させるために,電解質が必要 となる。電解質として求められる条件は,目的とするプロトンのみを通し,電 子や他のイオン・分子などを通さないことである。現在,スルホン酸基を有し たフッ素系ポリマー材料が用いられているが,含水状態でしか使用できないた め 100℃以上の温度で利用できないというデメリットがある。そこで,水を利 用しない電解質材料候補としてプロトン伝導源となる有機鎖-(C*X*₂)_n-S0₃Hを付 けた有機/無機ハイブリッド材料が着目されている[1-3]。特に,-(C*X*₂)_n-S0₃H 厚が 100 nm 以下と非常に薄いので,実験室系のX線回折装置で膜の周期構造を調べるのは困難だった。そこで平行性の高い放射光 X線を用いて面内および面外で X線回折(XRD)測定することにより,本化合物の結晶構造を調べることとした。



Fig.1 プロトン電解質膜 の模式図。

4. 実験内容

積層数が数層で積層周期を制御した試料を合成した。合成した試料の模式図 を Fig. 1 に示す。BL8S1 の回折計 SmartLab(リガク製)を用いて薄膜の面内と 面外 XRD パターンを測定した。回折 X 線の検出にはシンチレーション検出器を 用いた。X 線の入射波長は λ = 1.3548 Å, ビームサイズは高さ 0.1mm×幅 0.5mm を用いた。面内 XRD の際の入射 X 線角度(α)は 0.242°で測定した。

5. 結果および考察

Fig. 2 に面外 X 線回折パターンを示す。Q = 0.015Å⁻¹以下に全反射領域が あり, 試料は充分平滑できれいに積層していることを示す。また 001ピーク(1 = 1, 2, 4)が観測され, そのピーク位置から積層周期は約 22Åと見積もられ た。これは TEM 観察結果を考慮すると層間距離に対応した。高角になるに従っ て, 001ピークは急減に弱くなった。これは層間距離にばらつきがあることを 示唆する。

Fig. 3 に面内 X 線回折パターンを示す。2 θ = 1~2° 付近に何らかの長距 離構造に伴う小角散乱が観測された。また, *d*~3.8Å付近にブロードなピー クが観測された。これは TEM 像の観察結果から,スルホン酸基間の距離,また は Si 110 ピークの可能性が考えられる。~4Åのピーク以外に回折線は観測さ れず,層間に存在すると考えられる柱は秩序構造を持たない,又は観測範囲外 の 0.2Å⁻¹ 以下 (*d*>31Å) に秩序構造を持つ可能性がある。以上の結果から, 今回測定した試料の構造は,基板に対して平行に層状構造を有しかつ比較的平 坦だが,層間距離はある程度ばらつきを持ち,層間に存在する柱は無秩序また は比較的広い間隔の秩序を持つ可能性があると考えられた。



Fig. 2 面外 XRD パターン。積 層周期に対応する 00*1* ピーク が観測された。



Fig. 3 入射角ω=0.242°で測 定した面内 XRD パターン。*d*~ 3.8Å付近のピークは試料又は Si 基板の回折の可能性がある。 1.86Åのピークは Si 220 回折 線である。

6. 今後の課題

今回の実験で、積層方向の積層周期と、面内に何らかの構造を有することを 確認できた。しかし、測定配置の限界から~30 Å 以上の面内の構造を観測す ることができなかった。今後さらに長距離の構造を見るために、BL8S3 などに おける反射小角散乱測定を検討する。

7. 参考文献

[1] Satoru Fujita, Akihiko Koiwai, Masaya Kawasumi and Shinji Inagaki, Chem. Mater. 25, 1584-1591, (2013).

[2] Satoru Fujita and Shinji Inagaki, Chem. Mater. 20, 891-908, (2008).
[3] Satoru Fujita, Kazuya Kamazawa, Satoru Yamamoto, Madhusudan Tyagi, Toru Araki, Jun Sugiyama, Naoki Hasegawa and Masaya Kawasumi, J. Phys. Chem. C 117, 8727-8736, (2013).