

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2015年6月1日
課題番号 Project No. 2014BM0007 実験課題名 Title of experiment 貴金属フリー液体燃料電池向け 新規グラフト重合アニオン交換膜の SANS 解析 実験責任者名 Name of principal investigator 猪谷 秀幸 所属 Affiliation ダイハツ工業株式会社	装置責任者 Name of responsible person 石垣 徹 教授 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL20) 実施日 Date of Experiment 2015年3月11日～12日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p>【サンプル】 エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)樹脂をベースとしてγ線グラフト重合により合成した 貴金属フリー液体燃料電池用 アニオン交換膜 PAMPAM(写真.1)</p> <p>【サイズ】 40mm×40mm×40μm</p> <p>【化学式】 $C_{12}H_{20}N_2F_4O_1$</p> <p>【形態】 固体/樹脂フィルム</p> <div style="text-align: right;">  </div> <p style="text-align: right;">写真.1 アニオン交換膜 PAMPAM</p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
1) 実験内容 <ol style="list-style-type: none"> 1. コントラスト法を用いた中性子小角散乱実験 <p>我々が、研究しているグラフト重合アニオン交換膜 PAMPAM について、マッチングポイントでの中性子小角散乱実験のトライアル検討を実施。今回、マッチングポイントの重水混合水を膜に含浸させ、Intensity の低下を確認する。</p> <p>⇒今後、本実験までに実施してきた研究用原子炉 JRR-3 や FRM-II でのデータと測定条件を踏まえ、J-PARC におけるパルス中性子ならではの実験条件や方法についても検討していく。</p> 2. 高次構造の異なる膜の比較 <p>2Me-PAMPAM 膜について、高次構造(イオン伝導部の大きさと分布状態)に及ぼすグラフト率の影響を算出するための解析データを実験により取得する(解析は茨城大学・小泉教授と共同実施)。</p> <p>⇒これにより得られる実験データを活用し、2Me-PAMPAM 膜の高出力・高耐久性を両立する膜分子構造の改良指針を得る。</p>

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

2) 実験方法

<膜の種類> ①Pr-PAMPAM(グラフト率G85%)、②2Me-PAMPAM(G30%)、③2Me-PAMPAM(G46%)、
④2Me-PAMPAM(G98%)、⑤2Me-PAMPAM(G120%)

<膜の状態> ①H₂O:D₂O=45:55(マッチングポイント)、②H₂O:D₂O=0:100、③乾燥

<方向、散乱レンジ、λ>面方向、1.2~40 nm レンジ(FRM は~280nm)、1~10 Å (モノクロ無し)

<試料作製> 電解質膜を 10mm×10mm サイズにカットし、総厚みが 200~300μm 程度になるまで重ね合わせる。(厚みは μm 単位で電子式マイクロ測定機にて計測)。

その後、写真.2 のアルミ製タイコ型セル(アルミ固定治具+アルミ板+ゴムリング)にサンプルを組付け、六角ビスにより封入する。



写真.2 アルミ製タイコ型セル一式

3) 実験結果

1. コントラスト法を用いた中性子小角散乱実験:

重水濃度(マッチングポイント)55%混合水に浸漬した膜試料と重水 100%品を用意し、それぞれ中性子小角散乱試験を行った。その結果、重水濃度 55%浸漬品は Intensity が著しく低下し、コントラスト法が J-PARC でも可能である事がわかった(図.1)。

2. 高次構造の異なる膜の比較:

G30% ~120%の 2Me-PAMPAM 膜にてイオン伝導部の大きさと分布状態を確認。現在、詳細について解析中であるが、G98%品は他に比べて Intensity が高く、また G30%品のみ約 30nm に膜の基材高分子由来の結晶と考えられるピークが確認された。

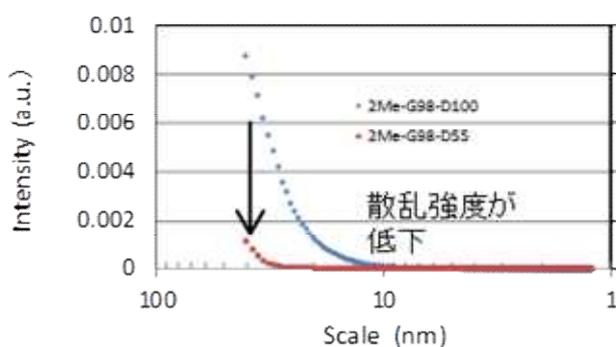


図.1 2Me-PAMPAM のマッチングポイントでの散乱強度低下

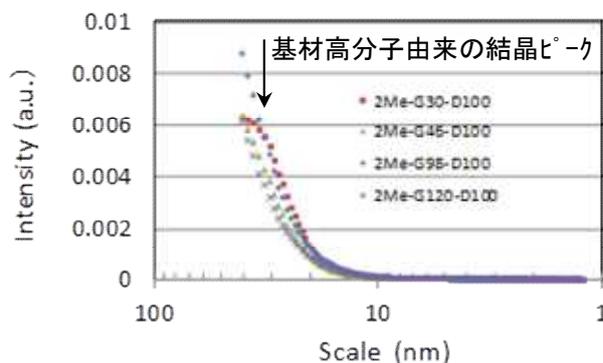


図.2 2Me-PAMPAM の各グラフト率の SANS