

 <p style="text-align: center;"><b>MLF Experimental Report</b></p>	提出日(Date of Report)
<p>課題番号(Project No.) 2023AM0015</p> <p>実験課題名(Title of experiment) ナフィオン単体膜のコントラスト変調中性子小角散乱</p> <p>実験責任者名(Name of principal investigator) 砂川 正典</p> <p>所属(Affiliation) 株式会社デンソー</p>	<p>装置責任者 (Name of responsible person) CROSS 能田 洋平</p> <p>装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA (BL20)</p> <p>実施日(Date of Experiment) 2023/6/11</p>

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p><b>1. 実験目的(Objectives of experiment)</b></p>
<p>燃料電池車の普及においてナフィオンをはじめとする高分子電解質膜の高性能化が求められており、材料開発指針の早期立案には電解質膜の水和構造解析技術が不可欠である。Zhaoらの先行研究(Y. Zhao <i>et al.</i>, <i>Macromolecules</i>, 54, 4128-4135 (2021))から、軽水/重水活用によるコントラスト変調を活用した CV-SANS 測定がナフィオン単体膜の水和構造に有用であることが見出されている。</p> <p>本実験では弊社試作のナフィオン単体膜を用いた先行研究の再現試験を実施し、燃料電池向け高分子電解質膜の候補材であるナフィオン複合膜の CV-SANS 測定に必要なとなりうる技術要件を抽出する。</p>
<p><b>2. 試料及び実験方法</b></p>
<p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p>
<p><b>2.1 試料 (sample(s))</b></p> <p>ナフィオン単体膜 (20umt×3 枚/1 条件)</p> <p>(i) 試料洗浄</p> <p>有機系不純物を除去するため、下記の試料洗浄を実施した。</p> <p>① 過酸化水素水 3wt% 90℃×1hr ②純水 90℃×1hr</p> <p>(ii) 軽水/重水浸漬</p> <p>軽水/重水の混合水に 1 週間浸漬したサンプルを測定した。混合水の重水比率は 9 条件 (0, 24, 40, 50, 60, 70, 77, 90, 100%) である。</p> <p><b>2.2 実験方法(Experimental procedure)</b></p> <p>試料セルにサンプル封入後、BL20 (iMATERIA 800kW) にて室温での SANS 測定を実施した。</p>

### 3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図1に軽水/重水の混合比率が異なるナフィオン単体膜のCV-SANSスペクトルを示す。重水比率0% ( $D_2O$  ratio=0%)のSANSスペクトルには  $q \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  および  $q \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  付近に2つの散乱ピークが見られる。先行研究との対応から  $q \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  はアイオノマーピークと呼ばれるナフィオン親水基と水分子が形成する水クラスターの相関距離に対応する構造であり、 $q \sim 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  は結晶性ピークと呼ばれるナフィオン主鎖が形成する結晶性ドメインの相関距離を反映していることが分かる[1]。

アイオノマーピークおよび結晶性ピークは重水比率0-70%まで変化が見られないが、重水比率77%および90%でアイオノマーピークが消失し  $q \sim 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  に新たなピークが出現した。 $q \sim 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  の新ピークは重水比率100%にて消失し、アイオノマーピークおよび結晶性ピークが再び出現した。先行研究では重水比率の増加に伴いアイオノマーピーク強度および結晶性ピーク強度が単調減少したのち、ある比率(77-90%)からピーク強度が増加する振る舞いが報告されている[1]。先行研究との差異は特定の重水比率におけるピーク消失および新ピーク出現であり、この要因としてナフィオンのイオン交換量や成膜条件の違いによる水和構造の変化が挙げられる。今後はCV-SANSの部分散乱関数解析から水和構造の詳細解析を行う予定である。

また他の要因として、セル封入時に水分が揮発したことで測定サンプルが乾燥状態であった可能性も考えられる。 $q \sim 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  ピークは乾燥により高波数側にシフトした結晶性ピークとして、アイオノマーピークの消失は水クラスター中の水分消失として解釈できる。セル封入時の乾燥はナフィオン複合膜のCV-SANS測定時にも起こりうる現象であり、膨潤量が変わらないセル設計および封入方法の検討も必要であることが分かった。

[1] Y. Zhao *et al.*, *Macromolecules*, **54**, 4128-4135 (2021).

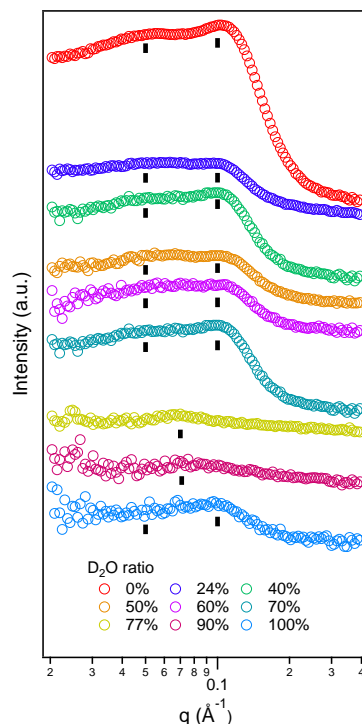


図1 ナフィオン単体膜のCV-SANSスペクトル

### 4. 結論(Conclusions)

軽水/重水の混合水を用いたナフィオン単体膜のCV-SANS測定を実施し、ナフィオンの水和構造を反映したアイオノマーピークおよび結晶性ピークの重水比依存性を捉えた。重水比率77%および90%におけるSANSスペクトル形状が先行研究と異なっており、この要因として(i)水和構造の変化および(ii)サンプル乾燥の影響が挙げられる。

今後はCV-SANSスペクトルの部分散乱関数解析によるナフィオン水和構造の詳細解析を進めるとともに、ナフィオン複合膜のCV-SANS測定においても必要となる、サンプル膨潤量が変わらないセル設計および封入方法を検討していく。