

## SANS実験の結果報告 (Inkの乾燥過程における構造)

2013/7/12  
草野巧巳、廣井卓思、柴山充弘

@ HANARO, Korea

## 測定試料および実験

インク濃度を变化させた試料についてコントラストバリエーション(CV)を行った。  
また、溶媒組成の異なるNafion溶液についてもSANS測定を行った。

**試料**  
 ・インク (Carbon/ Ionomer8) : X1→インク  
   X2→インク濃度2倍  
   X3→インク濃度3倍  
   X4→インク濃度4倍  
 ・アイオノマー溶液 : Nafion (溶媒: Water/EtOH = 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100)

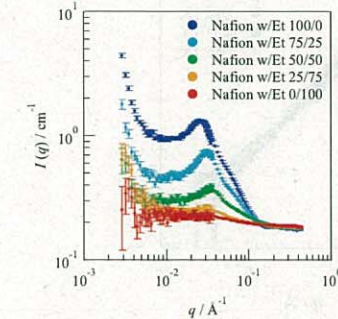
実験日 2013/7/1-5  
 実験条件 波長 6 Å カメラ長 2m, 17.5m

使用したセル  
 40m SANS @ HANARO, Korea

 <p><b>Banjo Cell (アイオノマー溶液)</b>                  Path length (Volume)                  2 mm (0.6 ml)      Diameter = 2.0 cm</p> <p><b>Titanium Cell (インク 1X)</b>                  Path length (Volume)                  2 mm (0.6 ml)      Diameter = 2.0 cm</p>	
--	---

## Ionomer溶液

## Nafion溶液のSANS測定



ピークが粒子間の距離相關により表れているとすると、粒子間距離  $d_{peak}$  とピーク位置  $q_{peak}$  の関係は

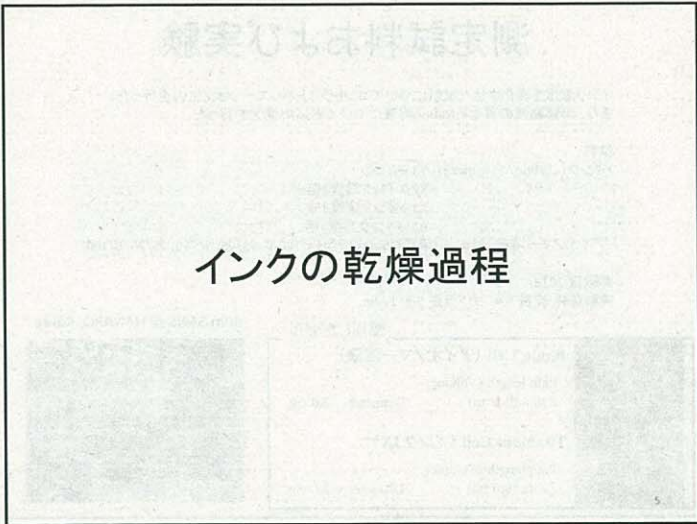
$$d_{peak} = \frac{2\pi}{q_{peak}}$$

Water/EtOH  
 100/0 : 24.08 nm  
 75/25 : 20.70 nm  
 50/50 : 18.83 nm  
 25/75 : 18.15 nm  
 0/100 : なし

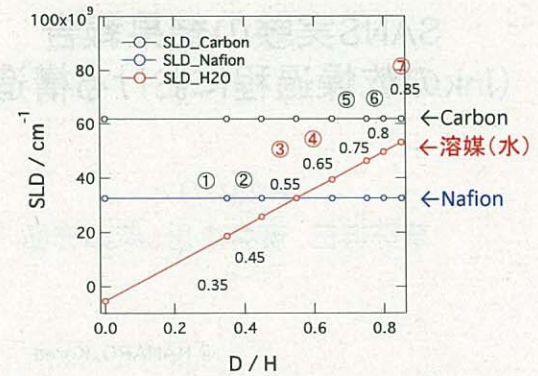
EtOHの割合が増えると、ナフィオンのピークが弱くなる。  
 粒子間距離は小さくなっている。電荷の反発が減少している。



### インクの乾燥過程

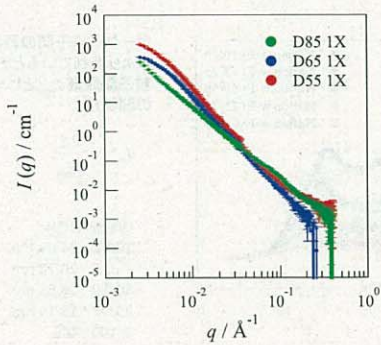


### CVにおける測定点(7点)



インコ比が小さく、かつサンプルの状態が良い上記3点(赤字)を用いて解析を行った。

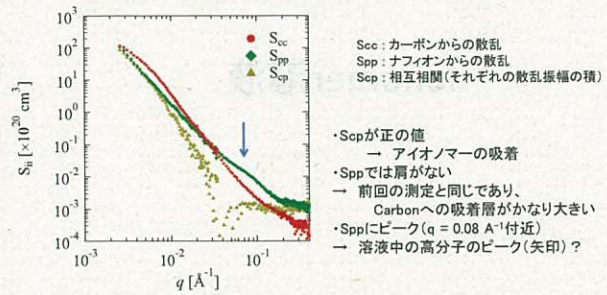
### インクのコントラスト変調実験 (X1)



重水55%では、カーボンのみ  
重水65%では、カーボンとナフィオン  
重水85%でナフィオンが見えている

### 部分散乱関数 (X1)

それぞれの散乱長密度(ナフィオンとカーボンの値は前回の測定で求めた値を使用しています)を用いて部分散乱関数に分解する。今回は試験的な実験であるため、コントラスト3点で測定を行っています。普通は少なくとも5点は必要です。

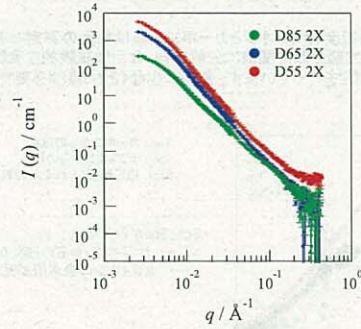


S<sub>cc</sub>: カーボンからの散乱  
S<sub>pp</sub>: ナフィオンからの散乱  
S<sub>sp</sub>: 相互相関(それぞれの散乱振幅の積)

- S<sub>sp</sub>が正の値  
→ アイオノマーの吸着
- S<sub>pp</sub>では肩がない  
→ 前回の測定と同じであり、Carbonへの吸着層がかなり大きい
- S<sub>pp</sub>にピーク(q = 0.08 Å<sup>-1</sup>付近)  
→ 溶液中の高分子のピーク(矢印)?



### インクのコントラスト変調実験 (X2)

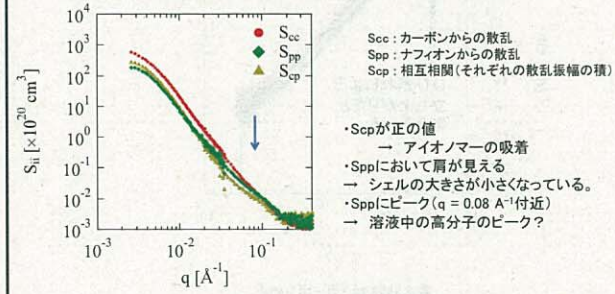


重水55%では、カーボンのみ  
重水65%では、カーボンとナフィオン  
重水85%でナフィオンが見えている

9

### 部分散乱関数 (X2)

それぞれの散乱長密度(ナフィオンとカーボンの値は前回の測定で求めた値を使用しています)を用いて部分散乱関数に分解する。今回は試験的な実験であるため、コントラスト3点で測定を行っています。普通は少なくとも5点は必要です。

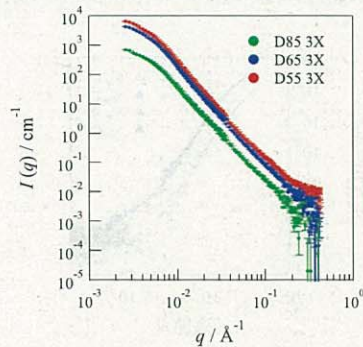


S<sub>cc</sub> : カーボンからの散乱  
S<sub>pp</sub> : ナフィオンからの散乱  
S<sub>cp</sub> : 相互相関(それぞれの散乱振幅の積)

- S<sub>cp</sub>が正の値  
→ アイオノマーの吸着
- S<sub>pp</sub>において肩が見える  
→ シェルの大きさが小さくなっている。
- S<sub>pp</sub>にピーク(q = 0.08 Å<sup>-1</sup>付近)  
→ 溶液中の高分子のピーク?

10

### インクのコントラスト変調実験 (X3)

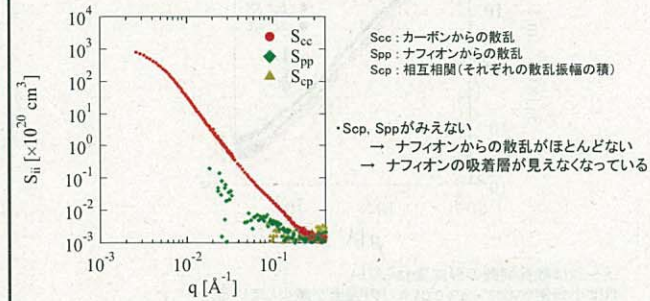


重水55%では、カーボンのみ  
重水65%では、カーボンとナフィオン  
重水85%でナフィオンが見えている

11

### 部分散乱関数 (X3)

それぞれの散乱長密度(ナフィオンとカーボンの値は前回の測定で求めた値を使用しています)を用いて部分散乱関数に分解する。今回は試験的な実験であるため、コントラスト3点で測定を行っています。普通は少なくとも5点は必要です。



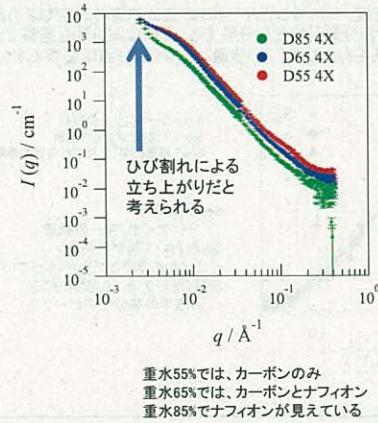
S<sub>cc</sub> : カーボンからの散乱  
S<sub>pp</sub> : ナフィオンからの散乱  
S<sub>cp</sub> : 相互相関(それぞれの散乱振幅の積)

- S<sub>cp</sub>, S<sub>pp</sub>がみえない  
→ ナフィオンからの散乱がほとんどない  
→ ナフィオンの吸着層が見えなくなっている

12



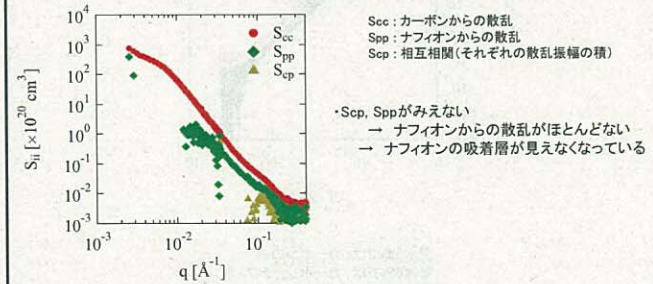
### インクのコントラスト変調実験 (X4)



13

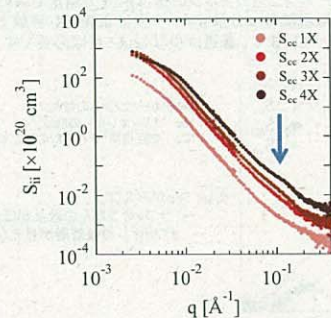
### 部分散乱関数 (X4)

それぞれの散乱長密度(ナフィオンとカーボンの値は前回の測定で求めた値を使用しています)を用いて部分散乱関数に分解する。今回は試験的な実験であるため、コントラスト3点で測定を行っています。普通は少なくとも5点は必要です。



14

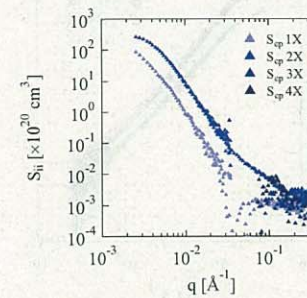
### 部分散乱関数の比較 (S<sub>cc</sub>)



1X~3Xは散乱関数の形は変わらない。  
4Xは小角側(0.003 < q < 0.01 Å<sup>-1</sup>)の強度が減少している。  
また、濃度が濃くなるに従って、高角側に散乱があらわれている(矢印)。

15

### 部分散乱関数の比較 (S<sub>cp</sub>)

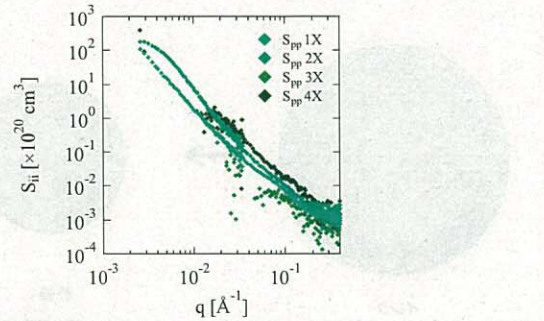


1X,2Xでは正の値を示した。  
相関がある(ここではシエルを形成している)ことがわかる。  
3X, 4XではS<sub>cp</sub>は観測されなかった。シエルを形成していない。

16



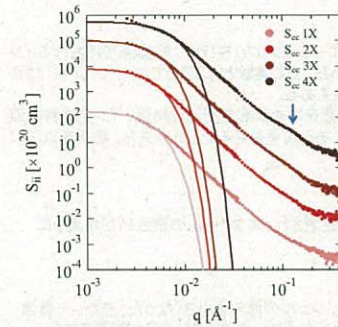
### 部分散乱関数の比較 (S<sub>pp</sub>)



3X, 4Xにおいては観測されていない。ナフィオンが観測できなくなっていることがわかる。シェルが薄くなっている。

### インクデータの解析

### S<sub>cc</sub>(カーボン)の慣性半径



R <sub>g</sub> (nm)
1X : 43.433 nm
2X : 41.215 nm
3X : 38.167 nm
4X : 26.895 nm

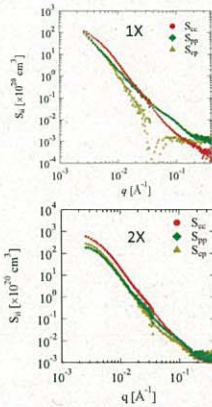
定数  
× 1000  
× 100  
× 10

濃度が濃くなるにつれて、カーボンの凝集体の大きさが小さくなっていった。

4Xにおいて0.1 A<sup>-1</sup>付近で観測される肩(矢印)は、高分子のピーク位置と一致している。濃度が濃くなったことにより、カーボン同士がシェルの高分子の電荷によって反発している可能性がある。

見やすくするために任意定数を掛けた。

### 対相関関数



S<sub>cp</sub>が正であることから、Carbonとpolymerに相関があることがわかり、コアシェル構造であることが示唆される。もしも、carbonの中にpolymerが入り込んでいるような系を仮定すると、S<sub>cp</sub>は負となる。S<sub>cc</sub>>S<sub>pp</sub>であることからpolymerがshellとなっていると考えられる。

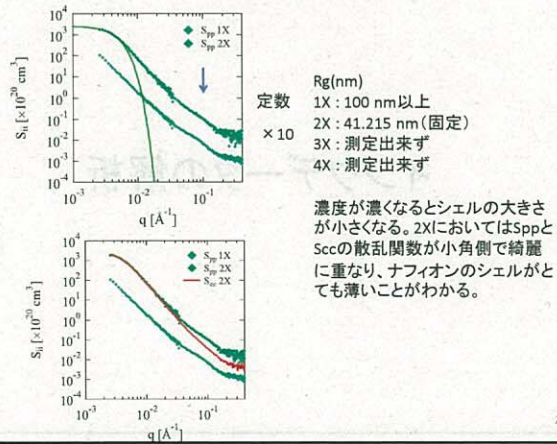
また、

$$S_{CP} \leq \sqrt{S_{CC} \cdot S_{PP}}$$

を満たしており、コントラストバリエーションが正しく行われていると考えられる。

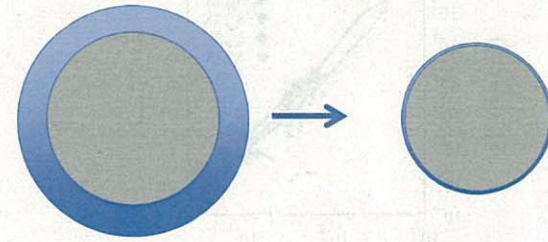


### Spp(ナフィオン)の慣性半径



21

### Core shell構造



インク

乾燥

カーボン凝集体 小さく  
 ナフィオン層 薄く  
 電荷の反発 強く

22

### まとめ

今回の実験においては、コントラストバリエーション(CV)を行い、乾燥過程におけるインク中のCarbonとIonomerの構造解析を行った。試し実験と言うことで**コントラスト点は3点で行った**。正しい結果が出ていない可能性もある。Carbon, Ionomerそれぞれの部分散乱関数を求め比較を行った結果、インク試料の濃度の違いにより、インク構造に関する興味ある知見を得ることが出来た。結果を以下に示す。

#### Ionomer溶液

水系においては強いピーク(強い相関)が観測され、エタノールの割合が増えるに従ってピークは小さくなった。

#### インク

乾燥するに従い、カーボン凝集体が小さく、シェルの厚みも小さくなった。また、一番濃度が濃い系では、電荷の反発によると考えられるピークのようなものが観測された。

23