

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government <h2 style="text-align: center;">MLF Experimental Report</h2>	提出日(Date of Report) 2024 年 4 月 12 日
課題番号(Project No.) 2023BM0007 実験課題名(Title of experiment) SANS 測定によるナノカーボン分散液の凝集状態評価(研修課題) 実験責任者名(Name of principal investigator) 影澤 幸一 所属(Affiliation) 株式会社レゾナック	装置責任者(Name of responsible person) 能田 洋平 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA, BL20 実施日(Date of Experiment) 2024 年 2 月 13 日

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>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p>
<p>現在ナノカーボンの溶媒における分散評価方法について検討している。これまでの研究からナノカーボンは一部の有機溶媒に分散させると、溶媒種や使用状態によって溶液中のナノカーボン凝集状態が変化することが示唆されている。今まで X 線を用いた散乱測定(SAXS)にて凝集状態の評価を行ってきたが、分散液とナノカーボンの電子密度差が小さいことが原因で高濃度の分散液のみしか評価が行えなかった。そこで今回は中性子散乱(SANS)によりナノカーボン濃度の異なる分散液の評価をおこない、各種濃度のナノカーボン分散液評価が可能か判断することを目的とした。</p>
<p>2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p>
<p>2.1 試料 (sample(s)) cis-デカリン(分散液)に各種ナノカーボンを分散させた濃度の異なる分散液 5 種。 <ul style="list-style-type: none"> ・cis-デカリン+ナノカーボン1(高濃度) ・cis-デカリン+ナノカーボン2(高濃度) ・cis-デカリン ・cis-デカリン+ナノカーボン1(希薄化濃度1) ・cis-デカリン+ナノカーボン1(希薄化濃度2) </p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure) 各濃度のナノカーボンを所定の濃度で cis デカリンに分散させ、試料セル(窓材:石英ガラス(t=1mm、外 φ26mm)にテルモ注射針を用いて溶液約 0.3mL を充填し密封した。各溶液セルについて SANS 測定をおこない、分散液の SANS データから分散液のみの SANS データを差し引き、得られた散乱ピークから解析をおこなった。</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.

2次元検出器(水平方向・垂直方向)のデータを強度積分し得られた SANS の 1D プロファイルを Figure 1 に示す。各サンプルにおいて溶媒である cis-デカリンの散乱パターンとナノカーボン添加分散液には明瞭な差が見えず、同じ q 値に散乱ピークが見られた。そこで各ナノカーボン分散液の散乱パターンから溶媒の散乱パターンを除去(係数は 0.9~1.2)し得られた SANS を Figure 2 に示す。いずれの分散液も矢印位置の $q=1/\text{\AA}^{-1}$ (約 6.2\text{\AA}) の位置に散乱ピークが見られ、Low q 側はピークや散乱強度の立ち上がりが見られなかったことからナノカーボンの凝集は起きていないと推定した。 $q=1/\text{\AA}^{-1}$ のピークについて各化合物のサイズと散乱長密度からナノカーボン由来であるかを考察した。ナノカーボン1の結晶構造から推定した大きさは 7.0 \text{\AA} ~ 8.5 \text{\AA} であり、 $q=1/\text{\AA}^{-1}$ のサイズ(6.2 \text{\AA}) と近かった。一方で DFT 法より求めた cis-デカリンの最遠 H 間長は 7.2 \text{\AA} であり、ナノカーボンのサイズとほぼ同等で化合物サイズからは切り分けが難しいことがわかった。Table 1 に cis-デカリン及びナノカーボン2の電子密度の散乱長密度の計算結果を示す。両化合物の電子密度差は小さいため X 線では散乱コントラストがつきにくい、散乱長密度は大きな差があり cis-デカリン中のナノカーボン2は中性子線では散乱コントラストがつきやすいことがわかる。このことから溶媒の強度を差し引いた SANS のピークは単分子分散したナノカーボン由来の可能性が高いと推定される。このピークがナノカーボン由来であるとすれば、SANS 法は希薄化濃度でも検出できることがわかり、ナノカーボンの分散状態の評価として SAXS よりも有用である手法であることがわかった。

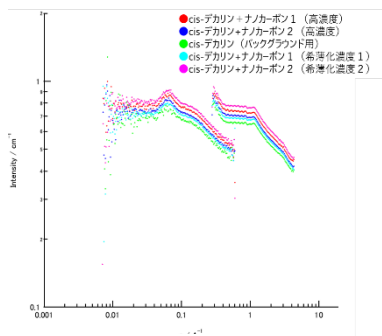


Figure 1 各ナノカーボン分散液及び溶媒のみの SANS

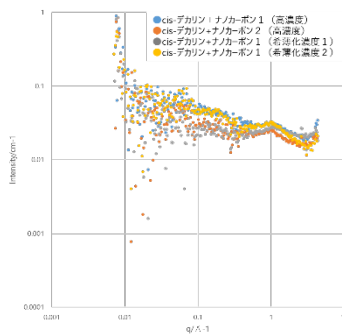


Figure 2 溶媒のみの SANS 除去後の各ナノカーボン分散液の SANS

Table 1 cis-デカリン(C₈H₁₀)及びナノカーボン2の電子密度と散乱長密度計算結果

	電子密度 e/nm^3	散乱長密度/ \AA^2
cis-デカリン(C ₈ H ₁₀)	296.0	-0.033×10^{-6}
ナノカーボン2	312.8	5.5×10^{-6}

4. 結論(Conclusions)

cis-デカリンに添加したナノカーボン分散液は単分子分散していることが推定された。また中性子線を用いることにより希薄化濃度でも散乱コントラストが付き、分散液中のナノカーボン分散状態の評価が可能であることが示唆された。