

用于薄膜的炭黑-离聚物分散体的配方

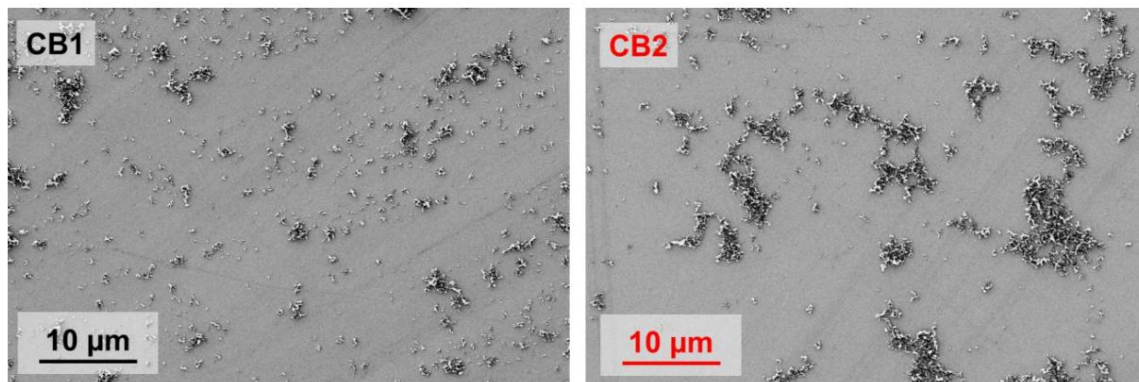
燃料电池中的形成

伊娃·霍夫曼、张苏、马丁·托马、科妮莉亚·达姆、沃尔夫冈·佩克特*

补充材料

补充材料1.炭黑类型的结构分析

为了直观地观察不同的炭黑结构，I/C = 0 的悬浮液（成分 1，表 1）在 87 wt% 双丙酮醇 (DAA) 水溶液中高度稀释 (0.04 wt% 炭黑) 混合物经超声波处理 30 分钟，铺在硅晶片上并在环境条件下干燥。随后通过 SEM 显微照片评估碳聚集体/团聚体结构（见（见下图）。可以看到较大的炭黑团聚体以及较小的聚集体结构。它 CB2 悬浮液中形成大团聚体的趋势似乎更为明显，因为 CB1 悬浮液显示出较小的碳簇。



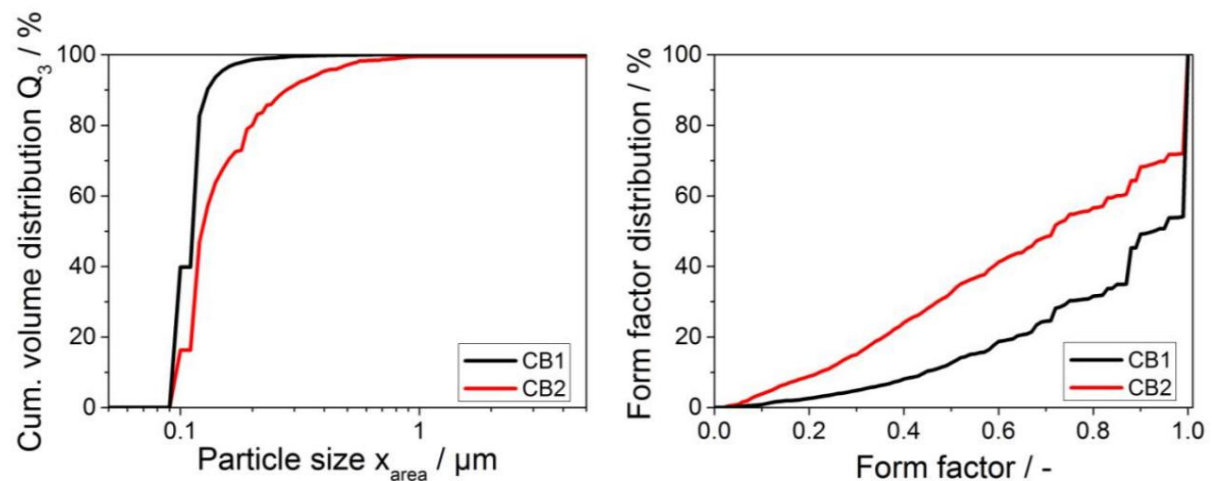
未添加离聚物的 DAA/水混合物(I/C = 0)中 CB1 (左)和 CB2 (右)稀释悬浮液的 SEM 图像

通过对 8 张放大 2000 倍的 SEM 图像进行图像分析（灰度评估），颗粒尺寸的累积数量分布以及形状因子分布可以获得暂停。

面积等效粒径 \times 面积 (μm)由A表示投影面积 (μm)确定。 μm^2 的炭黑颗粒。

假设粒子呈理想球形,利用xarea可以计算出粒子体积 V_p 并由此创建累积体积分布。

我们可以观察到 CB1 的较小颗粒 (下图左)。



通过 SEM 显微照片的图像分析确定高度稀释的超声处理悬浮液 (87 wt% DAA 与水混合物中含有 0.04 wt% 炭黑) 的粒度分布 (左) 和形状因子分布 (右), 其中不含离聚物 ($I/C = 0$)

形状系数根据以下公式计算,其中投影面积 A 以 μm^2 为单位

颗粒的周长 C ,单位为 μm 。理想圆形的形状因子为 1。

颗粒形状偏离理想圆形越远,形状因子越小。

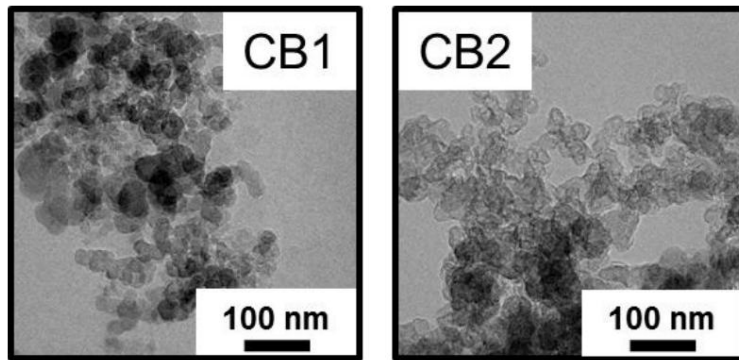
上图右图显示了两种稀释悬浮液 的形状因子分布。我们可以

可以清楚地看到,CB2 悬架表现出更小的形状因子,表明其具有更分形的结构
炭黑聚集体。

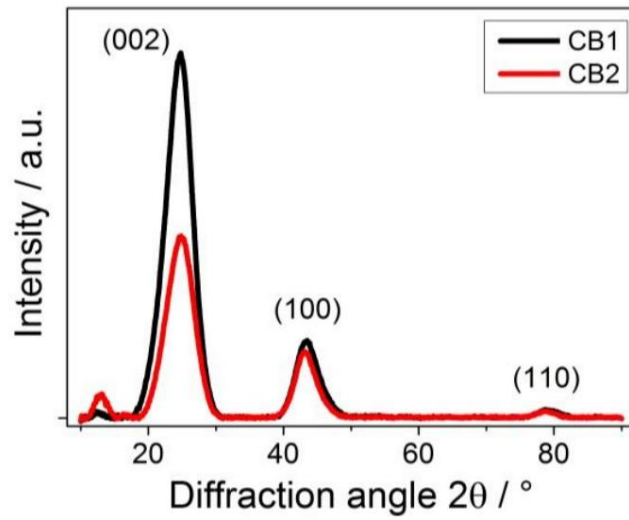
另外还拍摄了两种炭黑 (悬浮在

乙醇,用超声波处理并铺在 TEM 铜网上),但在结构上存在差异

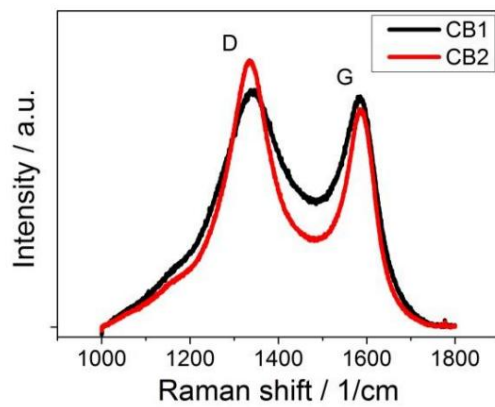
由于图像过于详细,因此这里无法清楚地看到聚集体和团聚体的结构。



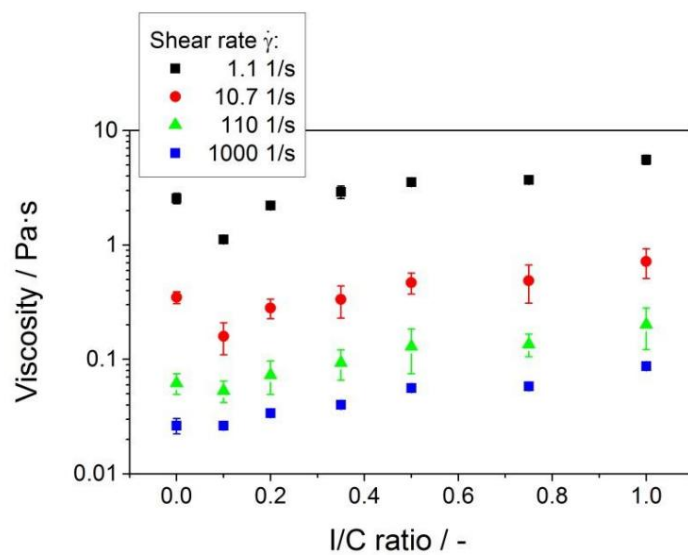
补充材料2. CB1和CB2的XRD衍射图



补充材料3. CB1和CB2的拉曼光谱



补充材料4.不同剪切速率下CB1悬浮液的粘度随I/C比的变化



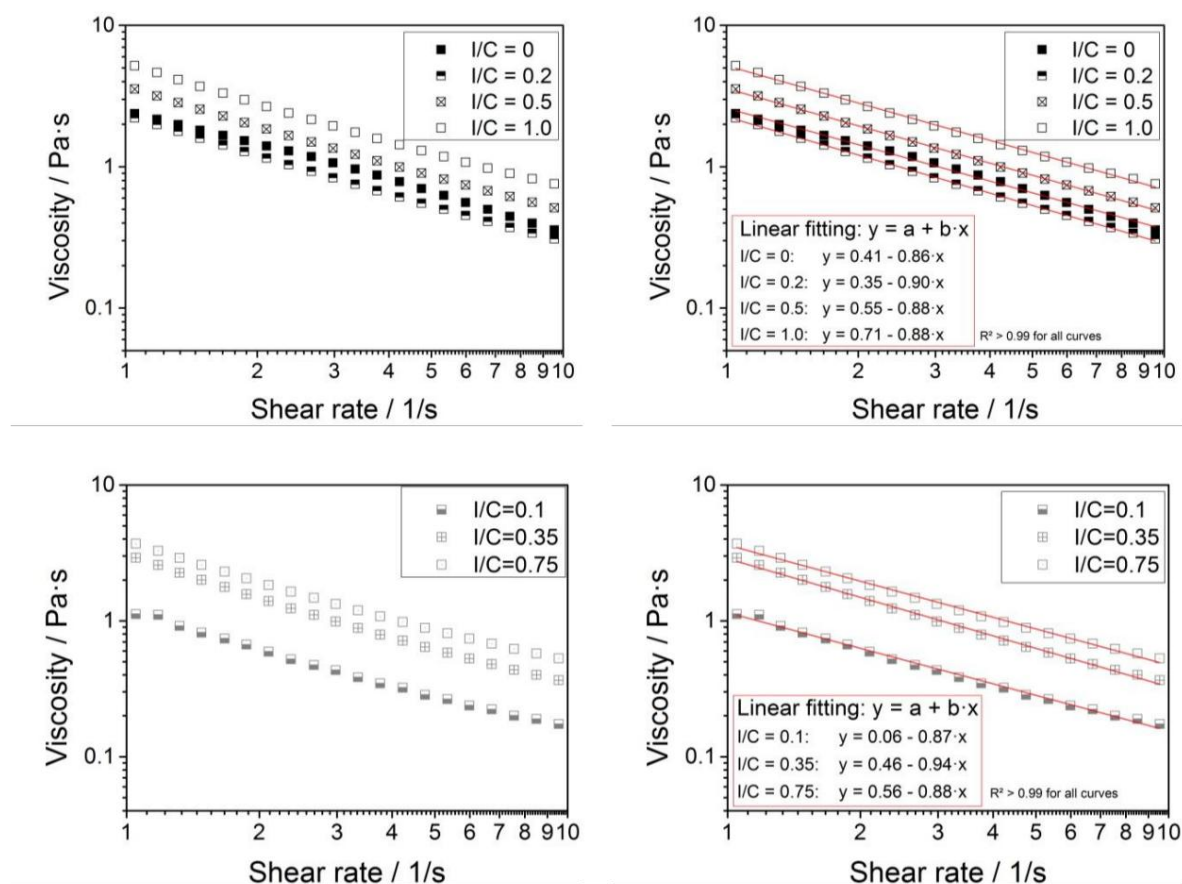
补充材料5.线性Ostwald/de Waele拟合曲线的数学推导

幂律：

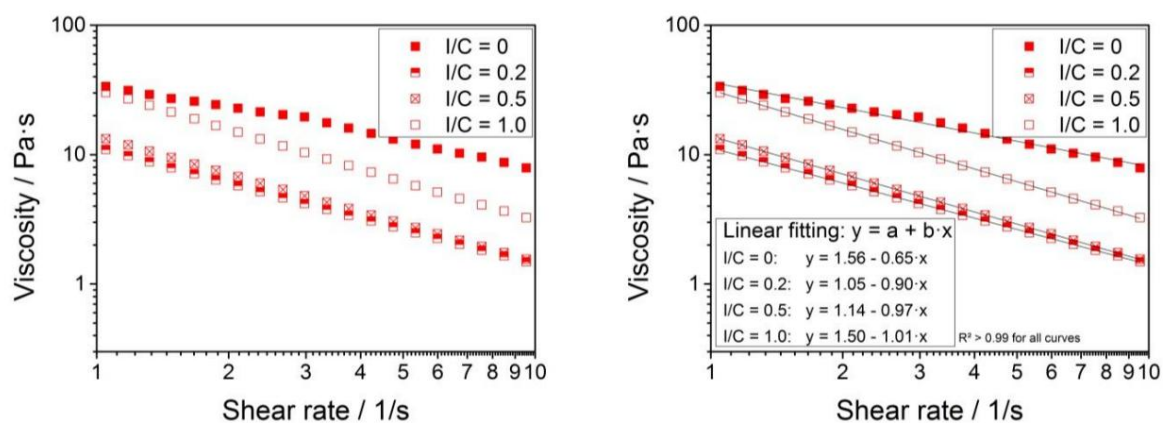
粘度函数：

对数：

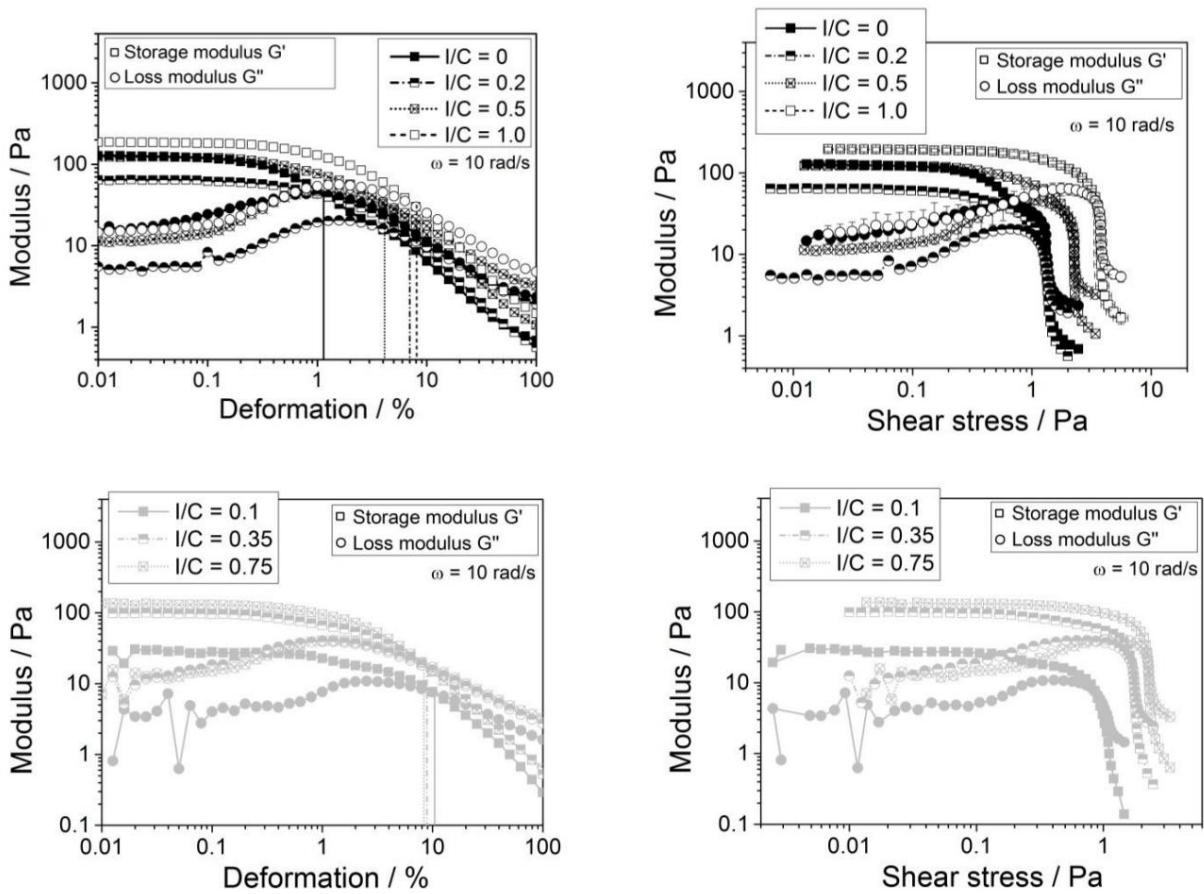
补充材料6. CB1的Ostwald/de Waele拟合



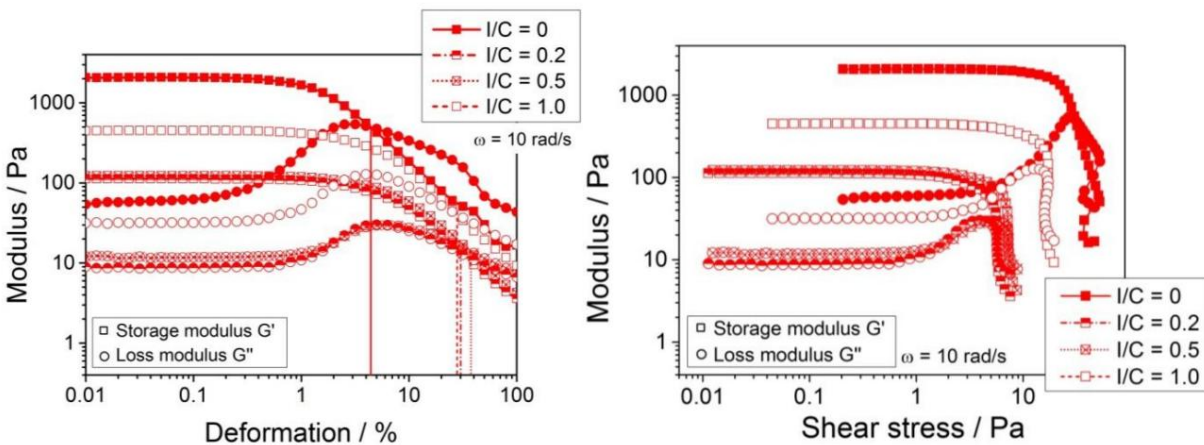
补充材料7. CB2的Ostwald/de Waele拟合



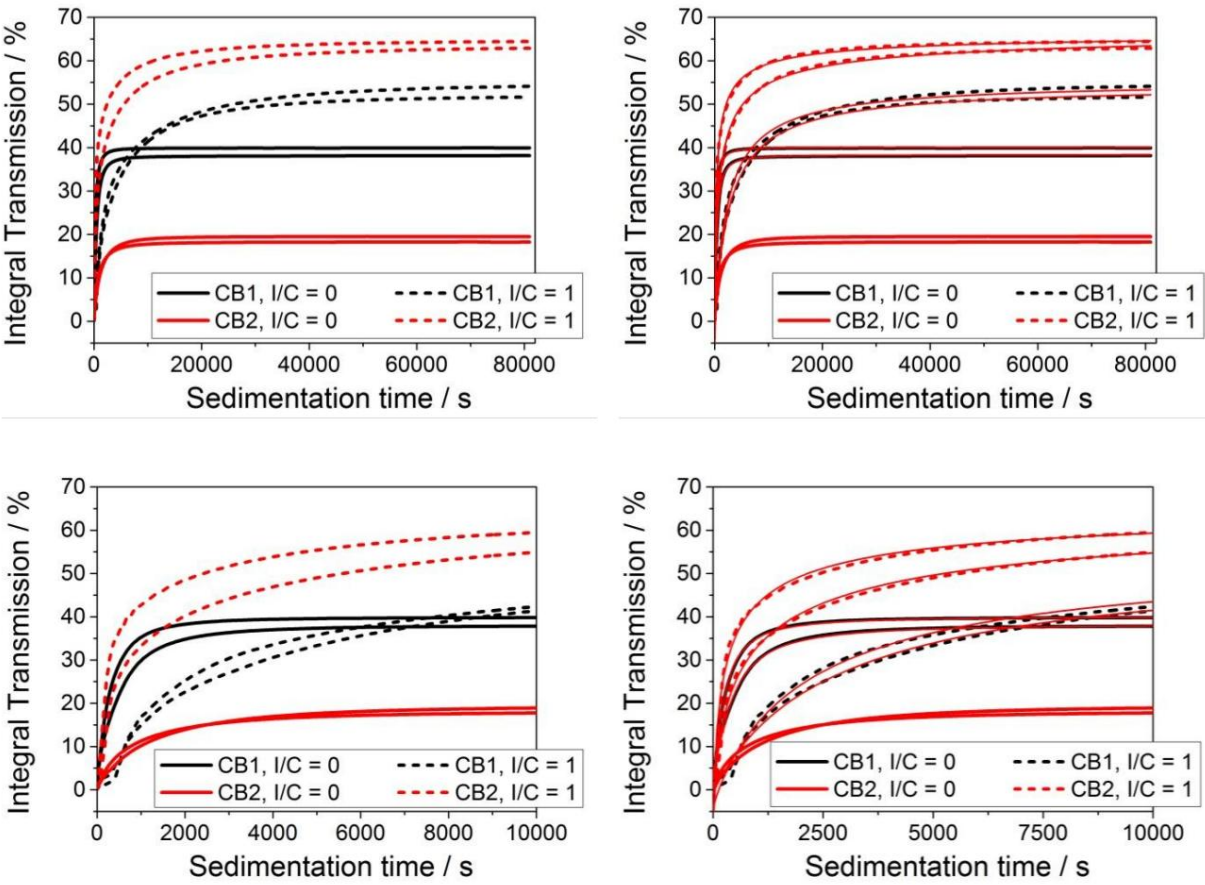
补充材料8. 具有不同I/C比的CB1悬浮液的振幅扫描



补充材料9. 具有不同I/C比的CB2悬浮液的振幅扫描



补充材料10. I/C比为0和1的CB1和CB2悬浮液的分析离心实验的积分传输曲线,无 (左)和有拟合曲线 (右) ;上排:整个沉降过程,下排:沉降至10000秒



补充材料11. 不同离聚物含量的CB1和CB2悬浮液沉降分析参数汇总

1	趋向/2 (%)	t50 (秒)	复位 (107平方秒/平方米)
CB1, I/C = 0	19.6	306	5.5
CB1, 电流/电容=0.1	10.0	160510	2042.6
CB1, 电流/电容=0.2	19.3	4662	46.0
CB1, I/C = 0.35	16.2	1473	12.3
CB1, I/C = 0.5	31.8	816	5.8
CB1, I/C = 0.75	26.4	2530	13.3
CB1, I/C = 1.0	27.5	2762	11.1
CB2, I/C = 0	9.6	788	14.1
CB2, I/C = 0.2	16.1	4949	47.4
CB2, I/C = 0.5	19.6	3732	26.1
CB2, I/C = 1.0	33.6	747	3.0

补充材料12.分析离心机沉降运行结束后的填充比色皿

CB1



I/C = 0



0.2

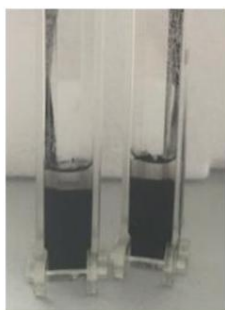


0.5

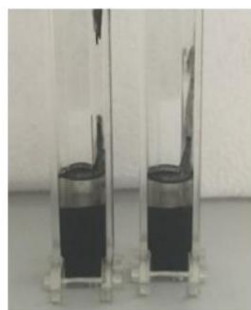


1.0

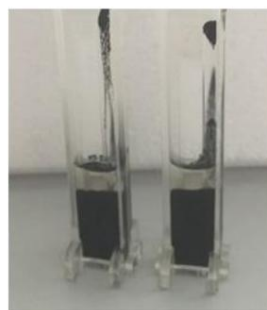
CB2



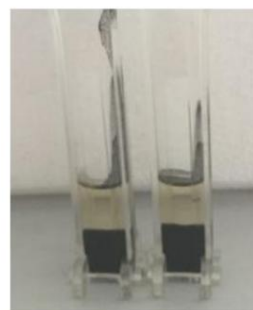
I/C = 0



0.2

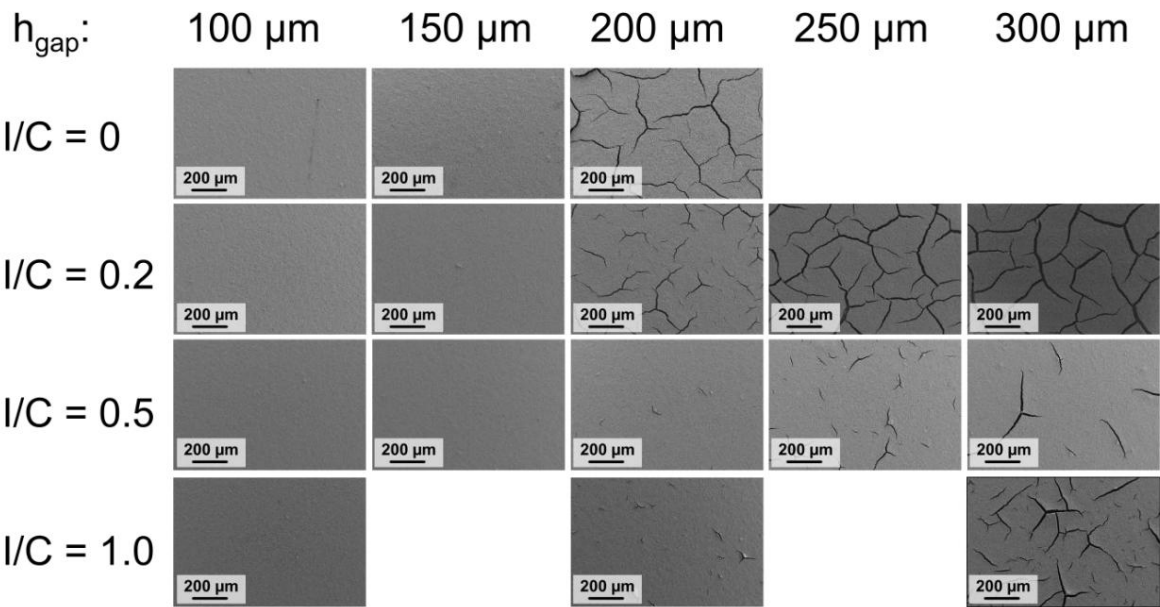


0.5

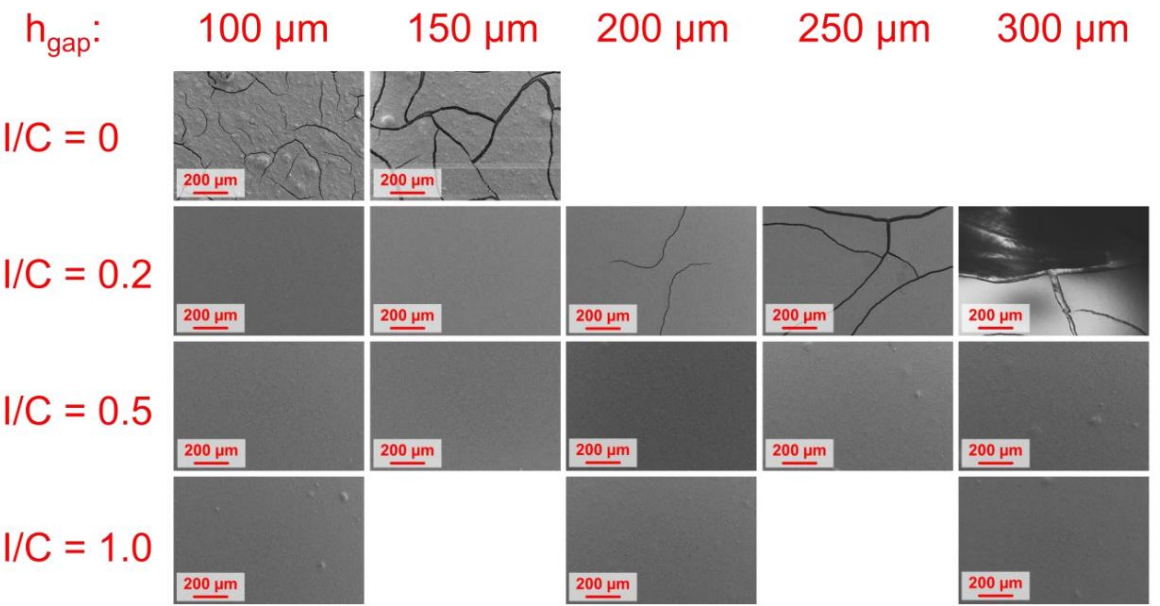


1.0

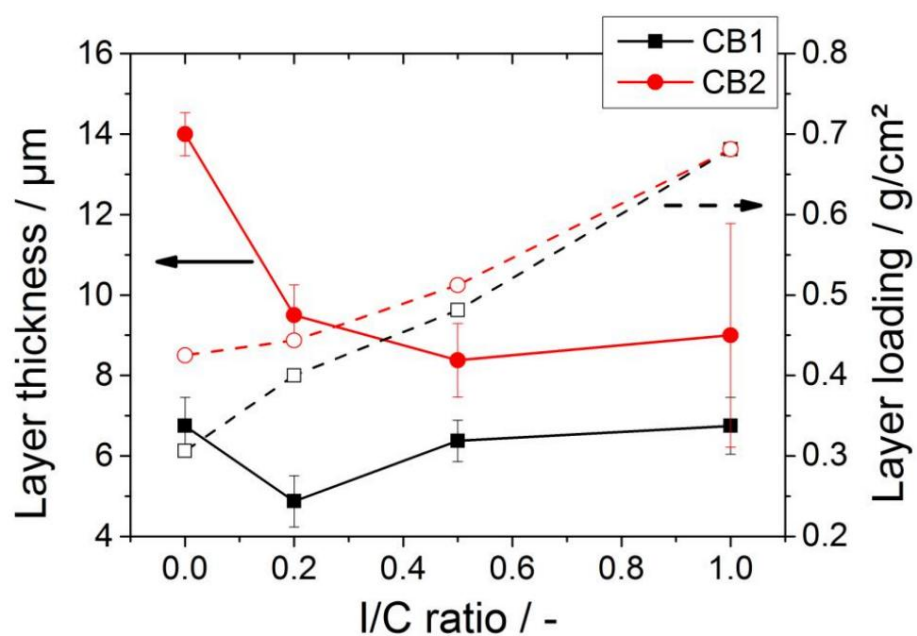
补充材料13. 具有不同间隙高度和I/C比的CB1层的SEM图像



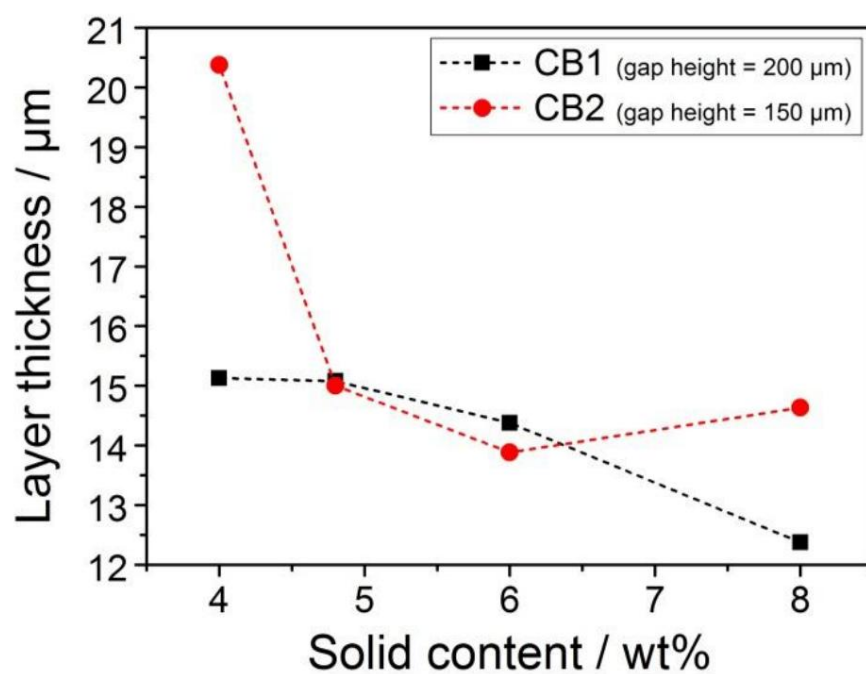
补充材料14. 具有不同间隙高度和I/C比的CB2层的SEM图像



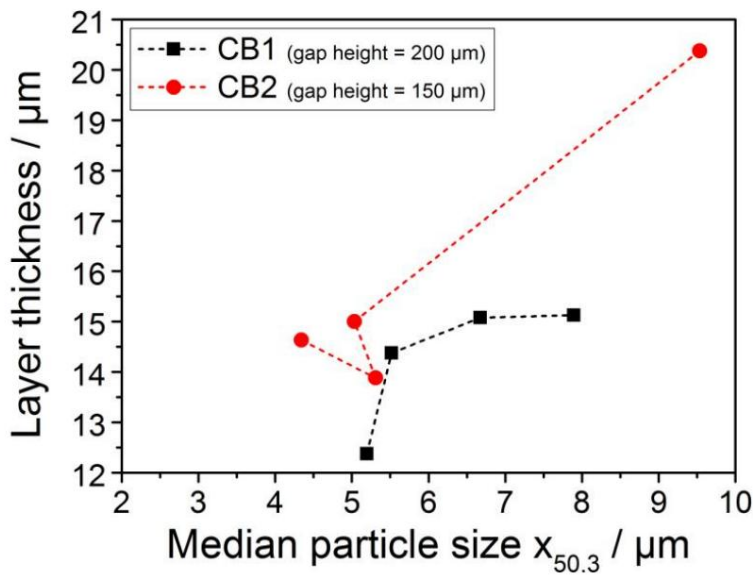
补充材料 15. 间隙高度为 100 μm 时形成的具有不同 I/C 比的 CB1 和 CB2 层的层厚度 (实心符号) 和层负载 (空心符号)



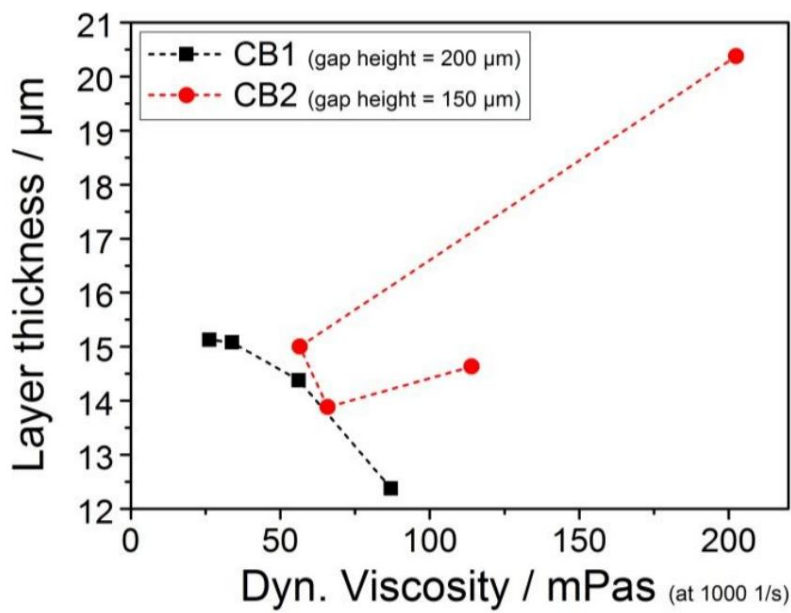
补充材料 16. 具有不同 I/C 比的 CB1 和 CB2 层的层厚度取决于总固体含量 (炭黑和离聚物)



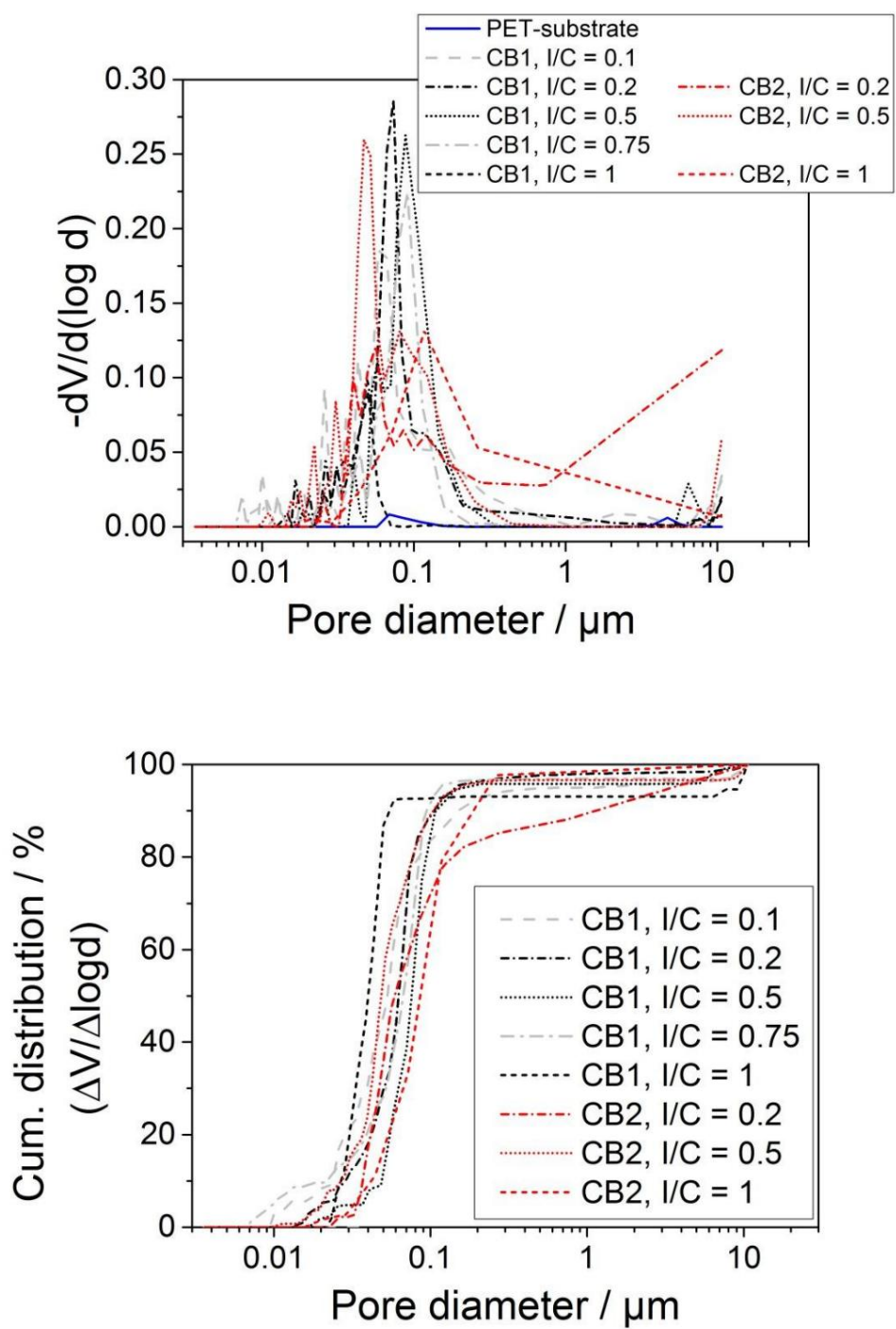
补充材料17. 具有不同I/C比的CB1和CB2层的层厚度取决于中值粒径x50,3



补充材料18. 不同I/C比的CB1和CB2层的层厚度取决于
在



补充材料19. 通过高压区压汞法测定不同I/C比的CB1和CB2层及纯PET基材的孔径分布（上:密度分布,下:累积分布）



补充材料20.根据Singh和Tirumkudulu (2007)计算纯炭黑层 (I/C =0)的最大毛细管压力

$$P_{c,max} = \frac{4\sigma \cos\theta}{d_p}$$

重写：

$$P_{c,max} = \frac{4\sigma \cos\theta}{d_p}$$

假设：_____

剪切模量， G （GPa）	6.6	（平均值）*
配位数， M	6	（面心立方）
液体表面张力， 升（毫牛/米）	32.8	（87 wt% DAA 水溶液）
随机紧密堆积的体积分数**， = 1-e	0.25	（适用于 CB1）
	0.15	（适用于 CB2）
临界涂层厚度（μm）	10.2	（适用于 CB1）
	19.3	（适用于 CB2）

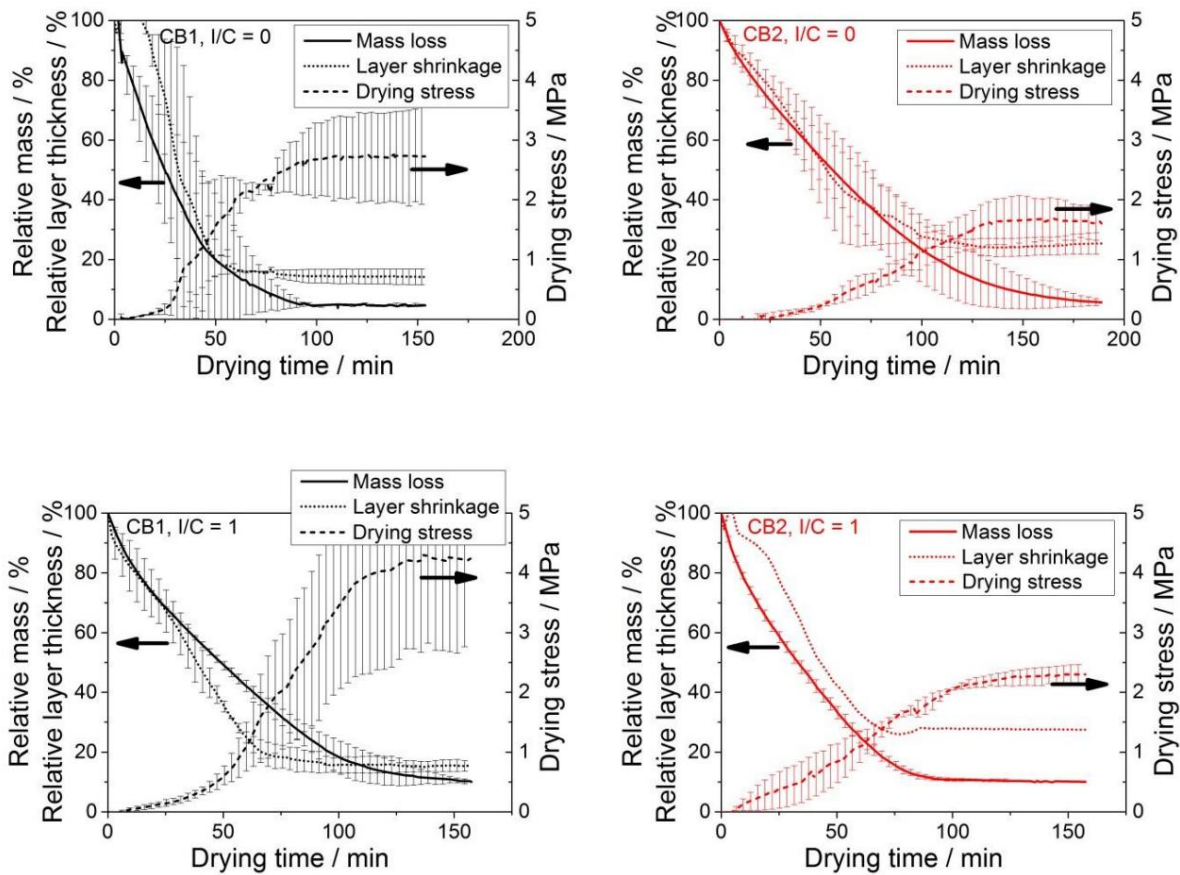
* 炭黑的剪切模量:约 1.7 – 11.5 GPa（AZoNetwork UK Ltd.）

** 按孔隙度计算 忽略了这样一个事实:确定的孔隙率不仅取决于层的填充,还取决于原始炭黑颗粒的内部孔隙率

CB1: pcap,max = 551千帕

CB2: pcap,max = 304 千帕

补充材料21. 采用悬臂挠度法确定的CB1悬架（左）和CB2悬架（右）的干燥曲线,其中 $l/C = 0$ 并包括标准偏差



补充材料22. 刮刀涂布和悬臂挠度对层收缩的比较

	相对层厚度 (%)	
	采用悬臂挠度法测定	通过刮刀层的图像分析确定
CB1, 电流/电容=1	27.5	10.1
CB2, 电流/电容=1	15.4	6.6

比较相对层厚度,该厚度由最终的实际层厚度决定

干燥除以间隙高度,层收缩对于医生来说似乎更明显

叶片层,因为值分别相差 2.4 和 2.7 倍。然而,这种行为是由于

某些测量条件。对于层厚度,刮刀后直接测量的湿层厚度

叶片间隙未知,但通常约为 70% - 80%,取决于叶片出口处的弯月面

刮刀。尽管如此,相对层厚度的计算是将湿膜厚度设置为

间隙高度($h_{wet} = h_{gap}$)。因此,实际上,刮刀涂层的相对厚度通常较大。然而,在刮刀法中,干燥前的初始涂层厚度被低估了。

叶片壳体,用悬臂挠度法估计会高估。在准备层之后

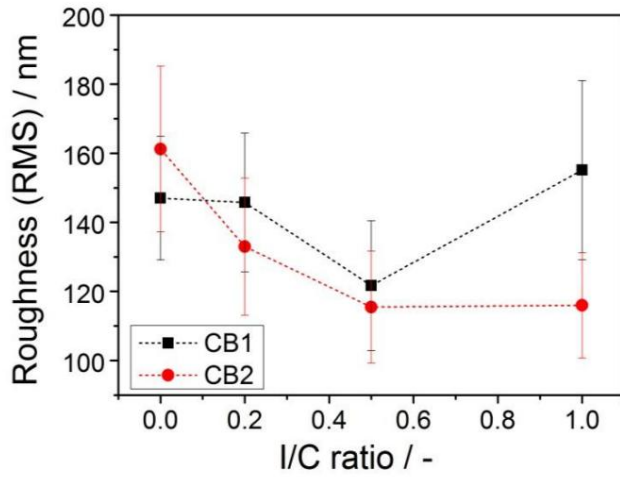
悬臂,需要几秒钟的时间才能将悬臂转移并在天平上正确对齐

测量开始。在此“延迟时间”(约 30 秒)内,溶剂已蒸发

开始,实验开始时的初始湿膜厚度较低,导致较大的

干燥运行结束时的相对层厚度。

补充材料23. 在间隙高度为100 μm 处形成的不同离聚物含量的 CB1 和 CB2 层的粗糙度 (RMS)



均方根粗糙度RRMS由 AFM (数字仪器 Nanoscope 3, 轻敲模式)。该图描绘了具有不同离聚物含量的CB1和CB2层的RRMS。即使尽管标准差很大,但我们假设总体趋势是成立的。没有离聚物CB2 形成的层比 CB1 更粗糙,因为 CB2 聚集体更大。随着离聚物的添加,CB2 的粗糙度稳步下降,因为较小的炭黑由于离聚物的稳定作用,获得了聚集体。粗糙度的降低也随着离聚物含量的增加,CB1 层观察到,但I/C高于0.5 粗糙度再次显著增加。尽管这种行为尚未完全理解,但它与与开裂程度的发现一致。这里还观察到I/C的开裂增加即使粒径没有变化,值也大于 0.5。