

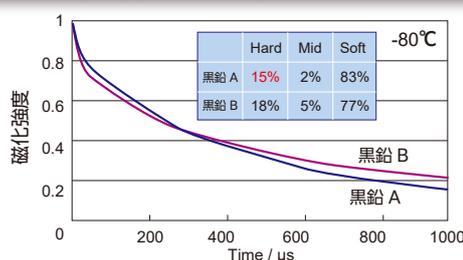
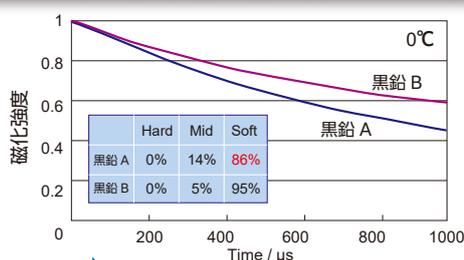
黒鉛と電解液の親和性評価

－ パルスNMR、ガス吸着法 －

負極活物質である炭素材料と電解液の親和性も電池特性を左右する。親和性は炭素材料であれば、細孔形状・サイズ、比表面積などであったり、電解液であれば組成によって変動する可能性がある。ここでは電池材料に対する親和性評価法を紹介する。

▶ 黒鉛近傍の電解液の分子運動性評価(パルスNMR)

The Molecular Mobility Measurement of Electrolyte near Graphite by Puls-NMR



・黒鉛 A：人造系
 ・黒鉛 B：天然系
 ・電解液 1M-LiPF₆ EC/EMC/DMC-1/1/1vol%

得られた磁化強度を緩和時間の長さ(運動のし易さ)で3成分(Hard、Mild、Soft)に波形分離



黒鉛 A、B 共に Hard 成分は検出されず、電解液は液体的挙動を示した
 黒鉛 A は運動性の高い Soft 成分が少なく、電極と電解液の相互作用が強い成分の存在が示唆された



黒鉛 A、B 共に、-80°C では Hard 成分(凍結成分)が検出された
 黒鉛 A の方が黒鉛 B よりも Hard 成分が少なく、電解液との親和性の差によるものと推定される

▶ 黒鉛の親和性評価(ガス吸着法)

The Affinity Evaluation of Graphite for N₂ and H₂O(Steam) by Gas Adsorption Methods

	比表面積【m ² /g】		比表面積の比 (水蒸気/窒素)
	窒素吸着	水蒸気吸着	
黒鉛 A (人造系)	1.4	0.22	0.16
黒鉛 B (天然系)	3.5	0.25	0.07

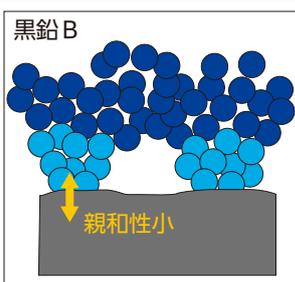
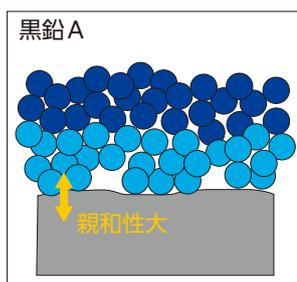
- ・窒素比表面積
 ⇒物理的相互作用(細孔、形状など)のみ
 - ・水蒸気比表面積
 ⇒物理的相互作用+化学的相互作用
- 水蒸気比表面積 / 窒素比表面積
 ⇒試料形状等を考慮した水との化学的な相互作用(親和性)を評価できる



比表面積の比から黒鉛 A は電解液との親和性が大きいと推定される

▶ パルスNMRとガス吸着法から導かれる黒鉛表面のイメージ

The Consideration on the affinity of Electrolyte for Graphite



電解液の状態
 黒鉛表面最近傍：黒鉛との相互作用(親和性)が強いため不凍液体
 最近傍以遠：相互作用が弱くなり、自由液体(-80°Cでは凍結成分)

黒鉛 A
 電解液との親和性が大きく、
 電極表面近傍に相互作用の強い不凍液体が多く存在

黒鉛 B
 電解液との親和性が小さく、
 電極と相互作用の小さい自由液体(凍結成分)が多く存在

- 黒鉛との相互作用が大きい不凍液
- 黒鉛との相互作用が小さい自由液体(低温で凍結)

パルス NMR およびガス吸着法で黒鉛に対する親和性を評価できる

