

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                  |    |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 博士（工学）                                                                                                                           | 氏名 | 近藤 靖幸 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Studies on Synthesis of Graphite Intercalation Compounds in Electrolytes Containing Sodium Ion（ナトリウムイオン含有電解質中での黒鉛層間化合物の合成に関する研究） |    |       |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、アルカリ金属の中でナトリウムのみが黒鉛との反応性が低い長年の謎を解決することを目的とし、ナトリウムイオンの黒鉛への挿入脱離反応を電気化学的に調べた研究成果および有機アニオンを水中で黒鉛に挿入させる新規な反応を調べた結果をまとめたもので、序論及び2部5章で構成されている。</p> <p>序論では、黒鉛層間化合物（GIC）の合成に関する基礎研究について概説している。黒鉛層間化合物はカチオンが挿入するドナー型とアニオンが挿入するアクセプター型に分けられるが、ドナー型 GIC については主にナトリウムイオンの黒鉛への挿入反応機構についてのこれまでの研究について記載しており、未だ挿入反応機構について統一見解が得られていないことを述べている。アクセプター型 GIC についてもこれまで様々なアニオンが挿入可能であるが、その電気化学的合成が環境負荷の高い電解液に限定されるなどの問題が残っていることを記載しており、本研究の目的と意義を述べている。</p> <p>第1章では、黒鉛とナトリウムイオンの反応をナトリウム金属の電析電位より 50 mV 程度高い電位で長時間電位保持することにより、黒鉛表面ではナトリウムイオンの挿入量が多い、低ステージ化合物が得られることを初めて見出している。一方、バルク内部にはナトリウムイオンが拡散しないことも明らかにしている。定電流間欠滴定法によりナトリウムイオンの黒鉛中の拡散係数の値を算出した結果、その拡散係数は他の層状材料中のリチウムイオンやナトリウムイオンの拡散係数と同等のものであることや、ナトリウム金属の電析電位で電位保持することでバルクまでナトリウムが拡散したことから、これらの要因は速度論的なものではなく、熱力学的な制限によることを提案している。</p> <p>第2章では、ナノサイズの炭素微小球体を用いて拡散距離を短くすることで、ナトリウムイオンの挿入脱離挙動が従来の黒鉛と比べてどのように変わるかを調べている。また炭素微小球体の黒鉛化度を変えることで充放電挙動がどのように変わるかについても検討している。その結果、天然黒鉛よりも明確なナトリウムイオン挿入脱離反応が起こることを見出している。さらに黒鉛化度を下げることで炭素微小球体の内部までナトリウムイオンが挿入することを X 線回折測定により明確にしている。</p> <p>第3章では、黒鉛化炭素微小球体／電解液界面でのリチウムおよびナトリウムイオン移動反応の活性化エネルギーについて比較している。界面リチウムイオン移動反応の律速過程はリチウムイオンの脱溶媒和に起因するため、ルイス酸性のより弱いナトリウムイオンでは、そのイオン移動反応の活性化エネルギーは低減することが予測されたが、その値は非常に高い値を示し、電解液組成に依存することを見出している。</p> <p>第4章では、低結晶性炭素微小球体／電解液界面でのリチウムおよびナトリウムイオン移動反応の活性化エネルギーについても調べることで黒鉛化度の違いによる影響を考察している。界面リチウムイオン移動反応の律速過程は黒鉛化炭素微小球体と同様にリチウムイオンの脱溶媒和に起因しており、界面ナトリウムイオン移動の活性化エネルギーの値も黒鉛化したものと同様に高い値を示したことから、炭素微小球体／</p> |                                                                                                                                  |    |       |

|                                                                                                                                                                                                                             |        |    |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----|-------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                        | 博士（工学） | 氏名 | 近藤 靖幸 |
| <p>電解液界面での界面イオン移動反応の活性化エネルギーは黒鉛化度には依存しないことを明らかにしている。</p> <p>第5章では、高配向性熱分解黒鉛を作用極とし、ナトリウムビス（フルオロスルフォニル）アミドを高濃度溶解させた水系電解液を用いて電気化学セルを構築することにより、酸素発生を抑制し、中性の水系電解液中でもビス（フルオロスルフォニル）アミドアニオンを黒鉛に電気化学的に挿入脱離させることが可能であることを見出している。</p> |        |    |       |