

京都大学	博士（工学）	氏名	辻本 尚大
論文題目	Studies on Non-Graphitizable Carbon as Negative Electrode Materials for Use in Sodium-Ion Batteries（ナトリウムイオン電池負極としての難黒鉛化性炭素の研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は難黒鉛化性炭素をナトリウムイオン電池の負極に用いたときの、電気化学特性を調べたもので、序論および4章により構成され、難黒鉛化性炭素材料にナトリウムイオンが挿入脱離するときの速度論を中心に研究をまとめている。 序論では、電気自動車および再生可能エネルギーに資する蓄電池として、リチウムイオン電池だけではなく、資源制約が少ないナトリウムイオン電池の重要性を述べている。また、ナトリウムイオン電池のこれまでの研究、特に難黒鉛化性炭素を負極に用いた研究を俯瞰している。この負極の研究では、熱力学的観点に立ったものが多いが、速度論的観点からの研究例は少ないことから、本論文の意義について述べている。 第1章では閉孔構造を有する難黒鉛化性炭素材料におけるリチウムイオンおよびナトリウムイオンイオンの吸蔵脱離反応過程を交流インピーダンス法により調べている。その結果、リチウムイオンの吸蔵脱離に伴う活性化エネルギーよりもナトリウムイオンの活性化エネルギーのほうが約 10 kJmol⁻¹ 大きいことを明確にした。リチウムイオンの吸蔵脱離反応では、脱溶媒和過程が律速段階になることが知られている。一方、この結果はルイス酸性の大きさに相関しないものであることから、ナトリウムイオンの吸蔵脱離反応に伴う活性化障壁は脱溶媒和過程ではないことが示された。また、定電圧間欠滴定よりリチウムイオンとナトリウムイオンの炭素材料中の見かけの拡散定数は同程度であることも明確にした。 第2章では種々のナトリウムイオン伝導性電解液中でナトリウムイオンの炭素材料への吸蔵脱離反応に伴う抵抗（R_{ct}）を交流インピーダンス測定により調べ、リチウムイオンの場合と比較検討している。リチウムイオンの場合では、炭酸エチレン（EC）系電解液およびフルオロ炭酸エチレン（FEC）系電解液中で生成した固体電解質相（SEI）が R_{ct} に与える影響はほとんど無いことを示した。一方で、ナトリウムイオンの場合では溶媒の影響は少ないものの、SEI の影響は非常に大きいことを明確にしている。 第3章では第2章の結果をより深く検討するために、ナトリウムイオンに対象を絞り、SEI の組成と R_{ct} の相関性を調べている。種々の電解液中で炭素表面上に生成した SEI の組成を X 線光電子分光法により調べた結果、SEI 中に NaF を多く含むときに R_{ct} が大きくなることを示した。R_{ct} は活性化エネルギーと頻度因子項に影響を受けるために、次に活性化エネルギーを種々の電解液中で測定した結果、SEI の組成によらず、ほぼ一定の値を示した。これにより、SEI は頻度因子項に影響を与えることを明らかにしている。さらに、種々の電解液中で充放電特性を調べたところ、可逆容量にはほとんど変化がなかった。したがって、SEI 中の NaF は炭素材料への侵入サイトを減少させることを示した。 第1章から第3章の結果より、難黒鉛化性炭素材料へのナトリウムイオンの吸蔵脱離反応に伴う活性化エネルギーは脱溶媒和過程ではなく、また、SEI にも依存しないことが示された。そこで、第4章では、難黒鉛化性炭素を作製するときの熱処理温度を変えることにより、ナトリウムイオンの吸蔵脱離反応における活性化エネルギーを調べ、熱処理温度との関係を調べている。まず、種々			

京都大学	博士（工学）	氏名	辻本 尚大
の熱処理温度で焼成した難黒鉛化性炭素の平均グラフェン層間距離を求め、活性化エネルギーとの相関性を調べた結果、活性化エネルギーはグラフェン層間距離に依存することを明らかにした。これにより、ナトリウムイオンの吸蔵脱離反応の律速過程は難黒鉛化性炭素の構造の影響を受けることを見いだしている。			