

氏名	シイバ ヒロ マサ 椎葉寛将
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第916号
学位授与の日付	平成26年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	理論計算に基づくイオン導電性セラミックスの欠陥構造と導電機構解析 (Defect Structure and Ionic Conduction Mechanism in Ion Conducting Ceramics by Theoretical Calculations)
論文審査委員	主査 准教授 中山将伸 教授 五味 學 教授 福田 功一郎

論文内容の要旨

地球温暖化に代表されるエネルギー・環境問題に対して、二次電池や燃料電池のようなエネルギー変換デバイスを用いた電気自動車、燃料電池自動車やスマートグリッド電力網等の実用化に向けた研究開発が行われている。このような二次電池や燃料電池は、電極や電解質に用いられる無機固体中のイオン拡散によって動作する。デバイスのレート特性や変換効率は、多くの場合、固体内イオン拡散が律速となるため、その改善に向けた材料設計が必要である。しかし、材料設計は一般的に原子・格子レベルの視点からなされるがイオン導電性は巨視的な物性であることからスケールギャップが存在する。そこで、本論文では上記のスケールギャップが材料設計指針にどのように影響するかということについて、実験的手法と計算的手法による結果の比較によって検討した。更に、原子レベルでの粒子間相互作用に基づき、分子シミュレーション(モンテカルロ法や分子動力学法)を適用することで巨視量である熱力学関数や拡散係数を導出するようなマルチスケール計算を個別の系にて検討した。

第2章では、実験的手法と計算的手法を組み合わせることで、リチウムイオン電池負極材料候補のスピネル型 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)}\text{O}_4$ における結晶構造とイオン導電性の関係について検討した。第一原理計算及びクーロンエネルギー計算を用いて原子レベルの相互作用を評価し、近接反発力よりもクーロン相互作用が強く影響していることを議論した。更に

実験結果と比較することで、欠陥生成及びイオンホッピングといった固体内の近距離におけるイオン伝導性を支配する要素について検討し、欠陥生成の寄与が大きいことを明らかにした。また、実験で観測された組成に対する導電率変化に対して、長距離的なイオンの配列に由来するパーコレーション理論の適用についても議論した。これらの結果から、結晶格子中の正確なイオンの配列とホッピングの情報を損なわずに、長距離にわたる膨大な数のイオン配列と拡散を同時に決定し得る手法論が必要であることを指摘した。

第 3 章では、中温域固体酸化物型燃料電池の空気極材料候補として注目されているダブルペロブスカイト型構造の $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ において、その酸素/空孔配列について検討した。原子レベルでのイオン配列に由来する粒子間相互作用を第一原理計算で抽出し、その結果をモンテカルロ法に適用することで長距離的なイオン配列を再現した。その結果、酸素/空孔配列のスナップショットを検討し、相転移温度以上において、長距離における酸素/空孔配列秩序性は消滅したが、短距離においては秩序配列が残存していることが観察された。以上の結果を基に、実験的に観察されている酸化物イオン拡散機構を説明することに成功した。

第 4 章では、分子動力学法を用いて、原子スケールの粒子間相互作用を基にホッピングによる動的なイオン拡散挙動についての研究を実施した。モデル材料として、中温域固体酸化物型燃料電池の空気極材料候補として注目されているペロブスカイト型 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ を取り扱った。その結果、Ba/Sr 秩序構造では無秩序構造と比較して低い拡散係数及び高い活性化エネルギーを示すことを明らかにし、イオンの配列の観点から材料設計の提案をすることに成功した。

以上、本論文ではイオン導電性材料の設計には原子レベルの粒子間相互作用に加えて、長距離的なイオンの配列という二つの視点について同時に考慮する必要があることを指摘している。その観点でマルチスケール計算を用いて、産業要請が強いリチウムイオン導電性酸化物や固体酸化物型燃料電池材料のイオン導電機構を明らかにすることに成功した。

論文審査結果の要旨

本論文はマルチスケール計算の手法を導入して、無機固体材料における固体内イオン拡散についての研究成果をまとめたものである。

地球温暖化に代表されるエネルギー・環境問題に対して、二次電池や燃料電池のようなエネルギー変換デバイスを用いた電気自動車、燃料電池自動車やスマートグリッド電力網等の実用化が期待されている。このような二次電池や燃料電池は、電極や電解質に用いられる無機固体中のイオン拡散によって動作する。一般に、デバイスのレート特性や変換効率は、固体内イオン拡散が律速となるため、その改善に向けた材料設計の必要性を指摘している。しかし、材料設計は一般的に原子・格子レベルの視点からなされるがイオン導電性は巨視的な物性であることからスケールギャップが存在することについても指摘している。そこで、本論文では上記のスケールギャップが材料設計指針にどのように影響するかについて、実験と計算による比較によって検討している。更に、原子レベルでの粒子間相互作用に基づき、分子シミュレーション(モンテカルロ法や分子動力学法)を適用することで巨視量である熱力学関数や拡散係数を導出するようなマルチスケール計算を個別の系にて検討している。

第2章では、実験的手法と計算的手法を組み合わせることで、リチウムイオン電池負極材料候補のスピネル型 $\text{Li}_{(4-2x)}\text{Mg}_x\text{Ti}_{(5-x)/3}\text{O}_4$ における結晶構造とイオン導電性の関係について検討している。原子レベルの相互作用の観点からは、第一原理計算及びクーロンエネルギー計算の結果から、近接反発力よりもクーロン相互作用が強く影響していることを議論し、更に実験的結果と比較することで、固体内のイオン伝導性を支配する要素である欠陥生成及びイオンホッピングの観点から欠陥生成の寄与が大きいことを明らかにした。更に、実験で観測された導電率の組成に対する変化に対して、長距離的なイオンの配列に由来するパーコレーション理論の適用についても議論した。これらの結果から、結晶格子中の正確なイオンの配列とホッピングの情報を損なわずに、長距離にわたる膨大な数のイオン配列と拡散を同時に決定し得る手法論が必要であることを指摘している。

第3章では、中温域固体酸化物型燃料電池の空気極材料候補として注目されているダブルペロブスカイト型構造の $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ について、その酸素/空孔配列について検討している。原子レベルでのイオン配列による粒子間相互作用を第一原理計算で抽出し、その結果をモンテカルロ法に適用することで長距離的なイオン配列を再現した。その結果、酸素/空孔配列のスナップショットを検討し、相転移温度以上において長距離における酸素/空孔配列秩序性は消滅したが、短距離においては秩序配列が残存していることを指摘している。以上の結果を基に、実験的に観察されている酸化物イオン拡散機構を説明することに成功した。

第4章では、分子動力学法を用いて、原子スケールの粒子間相互作用からホッピングも含めた動的なイオン拡散挙動についての研究を行った。モデル材料として、中温域 SOFC の空気極材料候補として注目されているペロブスカイト型 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_{3-\delta}$ を取り扱っている。その結果、Ba/Sr 秩序構造では無秩序構造と比較して低い拡散係数及び高い活性化エネルギーを示すことを明らかにし、イオンの配列の観点から材料設計の提案をすることに成功した。

以上、本論文ではイオン導電性材料の設計には原子レベルの粒子間相互作用に加えて、イオンの配列による長距離的な二つの視点を同時に考慮する必要があることを指摘している。その観点でマルチスケール計算を用いて、産業要請が強いリチウムイオン導電性酸化物や固体酸化物型燃料電池材料のイオン導電性機構を明らかにすることに成功しており、学術的にも極めて高い価値を有している。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。