

	ヤマ カワ シュンスケ
氏 名	山 川 俊 輔
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第919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	Phase-Field Models for Microstructural Characterization of Electrode Materials (電極材料の組織・特性解析を実現するフェーズフィールドモデルの構築)
論文審査委員	主 査 教授 小 山 敏 幸 教授 小坂井 孝 生 教授 吉 成 修 教授 日 原 岳 彦

論文内容の要旨

金属・無機材料の組織形成要因を解析する有力な計算ツールとしてフェーズフィールド法(PFM)が注目されている。また、PFMによって作製した材料組織イメージを基に組織と機能特性との相関を解析する研究も進められている。他方、近年の地球環境・エネルギー資源への関心の高まりを受けて、自動車の走行モーター用発電装置に燃料電池(FC)を、蓄電池にリチウムイオン電池(LIB)を用いることを目指した研究開発が進められている。しかし、電池特性に対する nm \sim μ m スケールの電極材料組織の影響は十分には解明されていない。そこで本論文は、FC 発電効率・LIB 充放電特性への影響が大きい、(1) FC 白金(Pt)基合金触媒の粒子内組成分布、(2) LIB 正極活物質 LiCoO₂ 内の Li 拡散に対する PFM モデルを開発し、粒子内組成・Li 拡散性への影響要因を解明することを目的とした。

第1章は序論であり、上述の背景・目的を記した。

第2章では、合金組合せ・粒径・温度を入力値として、Pt 基二元系合金ナノ粒子内半径方向の合金組成、規則・不規則相状態、固液相状態を出力する PFM モデルの開発と、Fe-Pt 系合金ナノ粒子を対象としたモデルの妥当性検証の結果について述べた。開発モデルでは、Pt、合金元素、空孔から成る置換型固溶体・規則相に対して自由エネルギー汎関数を定義し、系の自由エネルギーの最小化計算を行うことで組成・相状態の平衡分布を評価する。FePt(1:1)ナノ粒子における L1₀規則化の粒子サイズ・温度依存性および各粒径粒子の固液相境界温度は、実験・計算の先行報告例と合致していた。また、温度 973 K に保持した粒径 4 nm の FePt(1:1)ナノ粒子の場合、最表面の Pt 濃化は表面直下の Fe 濃化によって補われ、粒子内には大きな偏析が生じない結果が得られたが、これはモンテカルロ法の先行研究と合致した。このように、粒子内組成分布・相状態について PFM モデルは妥当な結果を示すことを確認した。

第3章では、第2章で提案したモデルを用いて評価した、CrPt、FePt、CoPt、NiPt、CuPt、PdPt、IrPt、AuPtの各二元系合金ナノ粒子における表面偏析相の生成傾向について述べた。結果、粒子表面に濃化する元素の種類とその偏析量は、合金の混合自由エネルギーおよび合金構成元素間の表面エネルギー差を指標として把握できることを明らかにした。FC電極触媒の用途に対しては、合金化した状態が安定でかつ粒子外表面にPtシェルを形成する合金組合せが望ましいが、本検討からCrPt合金においてそのような構造が得られることを予測した。さらに二元系合金モデルをベースに三元系合金モデルを開発した。Ptシェルが得られるものの二相分離系のため構造不安定なIrPtにCrを添加した場合、Ptシェル内Ir濃度が増加し二相分離が抑制され合金化状態が安定となる予測を得た。

第4章では、LiCoO₂の多結晶組織に基いて見掛けのLi拡散係数(D_{app})を評価するPFMモデルの開発と、各結晶の配向角、結晶子サイズ、粒界特性の影響を解析した結果について述べた。数値計算の結果、層状酸化物であるLiCoO₂の場合Li自己拡散係数の結晶方位異方性が大きいこと、多結晶内 D_{app} 値に対しては伝導距離に対する結晶粒径の比に加えてLi伝導パスの結晶粒間連結性の影響が大きいことを見出した。また、Li伝導パスの結晶粒間連結性の指標として、Li伝導方向に平行な粒界を挟む結晶粒間の相対配向角の平均値を提案した。結晶粒径・相対配向角は実験組織観察によって評価できるため、粒界拡散係数をパラメータとして組織像から D_{app} 値を推定する計算スキームが得られたことになる。粒界拡散係数についてはその値を特定するには至っていないが、第一原理計算による先行研究と同様に粒界がLi拡散阻害要因となることを示唆する結果が得られた。

第5章では、第4章で検討した材料組織因子が活物質の放電特性に与える影響について述べた。高放電レートでの電気化学反応と多結晶内Li拡散とを組合せて計算した結果、粒界拡散およびLi伝導パスの結晶粒間連結性は、放電容量に有意な影響を与えることが明らかとなった。このことから、高レートでの放電特性向上には結晶粒の配向角制御が有効であることを示唆した。また、Li挿入・脱離に伴う結晶の膨張・収縮に起因する応力場の影響評価も行い、応力場はLiの D_{app} 値を1割程度変化させうるが、粒界拡散・Li伝導パス連結性に比してその影響は小さいことを明らかにした。

第6章では、本研究の総括と今後の課題を述べた。

以上、FCおよびLIBに用いられる電極材料の材料組織設計に活用できるPFMモデルを開発するとともに、電極材料の組織形成および特性変化に対する基礎的な要因把握を行うことができた。

論文審査結果の要旨

本論文は、燃料電池(FC)発電効率ならびにリチウムイオン電池(LIB)充放電特性に大きく影響する、「(1) FC 白金(Pt)基合金触媒の粒子内組成分布」および「(2) LIB 正極活物質 LiCoO_2 内の Li 拡散」に関するフェーズフィールド(PF)モデルを新規に開発し、触媒粒子内組成や Li 拡散性を支配する材料組織学的要因を解明することを目的とした研究である。

(1)については、まず Pt 基二元系合金ナノ粒子の半径方向の合金組成、規則-不規則相状態、および固液相状態を解析する PF モデルを新規に開発している。Fe-Pt 系合金ナノ粒子を対象としたモデルを例に本手法の妥当性を検証するとともに、当該モデルを用いて、CrPt、FePt、CoPt、NiPt、CuPt、PdPt、IrPt、および AuPt の各二元系合金ナノ粒子における表面偏析相の生成傾向の解析を系統的に進め、粒子表面に濃化する元素の種類とその偏析量が、合金の混合自由エネルギーと構成元素間の表面エネルギー差を指標として整理できることを明らかにしている。また FC 電極触媒の用途に対しては、合金化した状態が安定でかつ粒子外表面に Pt シェルを形成する合金組合せが望ましいが、CrPt 合金においてそのような構造が得られることを計算から予測している。さらに当該モデルを三元系モデルに拡張し、IrPt に Cr を添加した場合に、Pt シェル内 Ir 濃度が増加し二相分離が抑制され合金化状態が安定化することを見出している。

次に(2)については、 LiCoO_2 の多結晶組織形態情報を用いて見かけの Li 拡散係数 (D_{app}) を評価する PF モデルを新規に開発し、 D_{app} に及ぼす、各結晶の配向角、結晶子サイズ、および粒界特性の影響を解析している。その結果、層状酸化物である LiCoO_2 では Li 自己拡散係数の結晶方位異方性が大きいいため、伝導距離に対する結晶粒径の比に加えて Li 伝導パスの結晶粒間連結性が D_{app} 値に大きく影響することを見出している。また Li 伝導パスの結晶粒間連結性の指標として、Li 伝導方向に平行な粒界を挟む結晶粒間の相対配向角の平均値を提案している。結晶粒径・相対配向角は実験組織観察によって評価できるので、これは粒界拡散係数をパラメータとして組織像から D_{app} 値を推定する計算スキームが得られたことを意味し、実験データとの対応の観点からも意義深い成果である。

さらに本モデルを用い、高放電レートの電気化学反応と多結晶内 Li 拡散とを組合せて、活物質の放電特性に与える材料組織因子の影響を検討し、粒界拡散および Li 伝導パスの結晶粒間連結性が、放電容量に有意な影響を与えることを解明している。これは、高レートの放電特性向上には結晶粒の配向角制御が有効であることを示唆する成果である。また Li 挿入・脱離に伴う結晶の膨張・収縮に起因する応力場の影響評価を行い、応力場は Li の D_{app} 値を 1 割程度変化させうるが、粒界拡散・Li 伝導パス連結性に比してその影響は小さいことを明らかにしている。

以上のように、FC および LIB に用いられる電極材料の材料組織設計に活用できる PF モデルの開発を通じて、電極材料の組織形成と特性変化に関する種々の要因把握に成功しており、本研究にて開発した手法および得られた知見は、今後の電極材料開発の更なる発展に資するものと考えられる。また本論文成果は、学術雑誌 4 編の論文 (いずれも審査有) に掲載されており、学術的に高い価値を有すると判断される。以上より、本論文は、博士 (工学) の学位論文として十分に価値あるものと認められる。