

審査の結果の要旨

氏 名 岡 島 儀 尚

電析現象はメッキや電池等の場面で観察され、その制御には電極/電解質界面での反応機構の理解が不可欠である。しかし、電気化学界面ではイオンの酸化還元反応と結晶成長反応が生じるため、これを取り扱う数値解析手法は確立されていない。本研究は、電気化学プロセスに適用可能なフェーズフィールド法を構築し、その妥当性を検証するとともに、電気化学プロセス解析への適用を行ったもので、6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と位置付けを述べている。ここでは、これまでの電気化学プロセスへのフェーズフィールド法アプローチを紹介し、それらの実用性が乏しいことを示し、電極反応と拡散反応を含む新たなモデルの構築、電析マクロ組織形成過程および電気化学特性の解析を通じて、モデルの適用性や解析の新規性を検討することの意義を明確にしている。

第2章では、電気化学に適用可能なフェーズフィールドモデルを導出した結果について述べている。具体的には、Ginzburg-Landau自由エネルギー汎関数の変分よりフェーズフィールド方程式および拡散方程式を、電位ポテンシャルを決定するためにPoisson-Nernst-Planck方程式に従った電荷保存式を導出し、酸化還元反応を組み入れるためにフェーズフィールド易動度中の拡散係数にFrumkin補正を施すモデルを提案している。そして、導出したモデル妥当性の検証のため、平衡および定常解析を行っている。1次元平衡解析では電解質イオン濃度によって生じる電極電位差はNernst式と一致すること、2次元平衡解析では界面形状過電圧は界面エネルギー異方性を考慮した場合にも曲率半径の逆数に比例し、Gibbs-Thomson式を満足することを示した。また、1次元定常状態の電析・電解反応解析により、界面反応速度がButler-Volmer式と一致することを示した。さらに、2次元電析形状への影響を検討し、対称性パラメータの値にかかわらず摂動界面の安定臨界波長は成長速度の平方根に反比例すること、また、定常成長中での電析デンドライト先端曲率半径は安定臨界波長と比例関係にあることを示した。これらの検討より、導出モデルにより電析・電解反応プロセスを定量的に扱うことが可能であることを示している。

第3章では、電析プロセスのマクロ組織形成の理解を目的とし、電気化学フェーズフィールドモデルによりCuSO₄水溶液系からの銅電析プロセスと析出形態について解析した結果を述べている。はじめに、1次元における印可電圧と電解質濃度によ

る電析成長速度の依存性を検討し、安定界面成長のためには電解質濃度が低いほど大きな電圧が必要であることを示した。次に、2次元解析では印可電圧と電解質濃度の変化による電析形態の変化を検討し、高印加電圧時では太い枝分岐が、低印可電圧時では細く密な枝分岐が観察されること、枝の分岐形状は銅イオン濃度が低いほどより複雑になり、局所的に溶解した副枝分岐が観察されることを示した。

第4章では、平衡電極電位及び界面エネルギー異方性による電析デンドライト形状への影響について解析した結果を述べている。ここではまず、電極-電解質界面の摂動安定性解析を行い、平衡電極電位、異方性強さに応じて求めた安定臨界波長は界面成長速度の平方根に反比例することを示した。次に、定常状態における電析デンドライト先端曲率半径は異方性強さが大きいほど小さく、平衡電極電位が高いほど大きくなること、それらの先端曲率半径は成長速度の平方根に反比例することを示した。以上の結果より、安定臨界波長とデンドライト先端曲率半径は線形関係にあり、中立安定性基準を満たし、凝固デンドライトとの共通性を見出し得ることを示した。

第5章では、 Ag_2S 系および Cu_2S 系原子スイッチの数値モデルを構築し、電圧印加による金属架橋の析出と固溶の過程を解析した結果について述べている。まず、 Ag_2S 系では電圧印加による Ag_2S 表面から Ag 柱の析出を霜柱成長を模したモデルにより再現した。 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 界面での酸化還元反応に必要な過電圧を20 mVとし、 Ag 柱生成の閾値電圧を約-0.14 Vと評価した。 Cu_2S 系においても、金属架橋は結晶粒界などの微小開口部で生じるとして、そのプロセスを再現した。この系で架橋はPt電極側から生成し、逆バイアス印加の場合にはPt電極側から溶解することを示した。さらに、電圧の掃引により各系のスイッチング特性を解析し、 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ 系では対称的なスイッチング挙動を、 $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{S}$ 系では非対称なスイッチング挙動を示すことを示した。

第6章では本論文の総括を述べている。

以上、本研究は電気化学プロセスに対するフェーズフィールドモデルを構築し、その妥当性を検討するとともに、電気化学プロセスにおける組織形成過程の解析によりその有用性を示したもので、マテリアル工学の進展に寄与するところ大である。よって、本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。