HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Al(111)表面近傍での水素原子の拡散特性における欠陥および合金元素の影響
Author(s)	國貞, 雄治; 坂口, 紀史
Citation	日本金属学会誌, 80(9), 570-574 https://doi.org/10.2320/jinstmet.JAW201605
Issue Date	2016-09
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/76942
Type	article
File Information	J. Jap. Inst. Met. Mater. V. 80(9) 570.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

日本金属学会誌 第80巻 第9号(2016)570–574

Al(111)表面近傍での水素原子の拡散特性における欠陥および合金元素の影響

國貞雄治　坂口紀史

北海道大学大学院工学研究院
附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 9 (2016), pp. 570–574
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Effects of Monoatomic Vacancies and Alloy Atoms on Hydrogen Diffusion at Al(111) Surfaces

Yuji Kunisada and Norihito Sakaguchi

Center for Advanced Research of Energy and Materials, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060–8628

We have investigated trapping effects of monoatomic vacancies V_{mono} and alloy atoms on hydrogen diffusion at Al(111) surfaces. We performed first–principles calculations based on density functional theory with generalized gradient approximation in order to obtain the hydrogen adsorption energies in the vicinity of monoatomic vacancies and alloy atoms in Al(111) subsurfaces. We considered Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, and Zn as alloy atoms. We substituted one Al atom with one monoatomic vacancy or alloy atom, which corresponds to $Al_{0.95}X_{0.05}$(111) (X = Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Zn, V_{mono}) surfaces. We found that all of monoatomic vacancies and alloy atoms increase adsorption energies. We also clarified that hydrogen atoms make strong covalent bonds in Cr, Mn, Fe–alloyed Al(111) subsurfaces, while they make only weak ionic bonds in pure and Si, Cu, Ge, Zn–alloyed Al(111) subsurfaces. [doi:10.2320/jinstmet.JAW201605]

(Received April 20, 2016; Accepted June 14, 2016; Published July 8, 2016)

Keywords: *hydrogen adsorption, aluminum surfaces, density functional theory*

1. 緒　言

高いエネルギー変換効率，温室効果ガスなどの有害な副生成物を排出しないこと，動作時の騒音や振動が少ないことなどの特徴[1]から，水素と酸素を用いる燃料電池が次世代のクリーンなエネルギー源として注目を集めている．燃料電池をはじめとする技術を用いた水素エネルギー社会の実現に向け，高効率で安全な水素貯蔵・輸送技術の開発が求められている．水素は常温・常圧で気体であり，体積エネルギー密度を高めるため高圧な状態で貯蔵・輸送する必要がある．近年では70 MPaという高圧の水素ガスが利用されており，この低い体積エネルギー密度という問題点が解決されつつある．このような高圧水素ガスの貯蔵には，これまで天然ガスなどの貯蔵に広く用いられてきた高圧ガスタンクの技術を応用することができるという利点を有している．一方，水素環境下において，様々な金属材料で延性の低下や割れの促進，遅れ破壊などに起因する水素脆化が起こり，材料の寿命が低下することが知られている．そのため，70 MPaという高圧な水素環境下にある高圧ガスタンク内壁材料は，水素脆化に起因する劣化に対する高い耐性が求められる．例えば，高圧ガス保安協会により，高ニッケル含有オーステナイト系ステンレス鋼(SUS316L)とアルミニウム合金(6061–T6)が70 MPa高圧水素ガスタンク内壁材料として規定されている[2]．しかし，これらの材料は高価であり，より安価で耐水素脆化特性に優れた材料の開発が求められている．そのためには，これらの材料の優れた耐水素脆化特性の起源を理解し，新規材料の設計指針を得ることが重要である．

水素脆化の起源のひとつが，高圧水素環境下で多量の空孔が導入される水素誘起超多量空孔[3–5]である．水素–空孔複合体による転位のピン止めや空孔が凝集してボイドを形成することが延性の低下などの脆化を引き起こすと考えられている．このような材料中への水素侵入にともなう空孔の導入は量子化学計算に基づく理論的研究によっても報告されている．例えば，bcc鉄[6]，fcc鉄[7,8]，およびアルミニウム[9]において，空孔の形成エネルギーの減少や，空孔近傍に水素が多量に吸着することなどが報告されている．これらの結果は空孔と水素原子が互いに安定化させる相互作用を有していることを意味しており，水素誘起超多量空孔の起源となっている．また，表面近傍の水素によりAl表面の亀裂の進展が促進される[10]ことが報告されている．一方，引っ張り試験結果から，6061–T6アルミニウム合金はその延性が水素環境下でも低下しない[11]ことが報告されている．これらの結果は，表面近傍における水素の吸着状態と水素と合金原子間の相互作用の理解が重要であることを示唆している．

本研究では，軽量で耐水素脆化特性に優れたアルミニウム合金に着目する．水素脆化特性を決定している要因の原子スケールからの理解を目指し，水素侵入の初期過程であるアル

J-STAGE Advance Publication date : July 8, 2016

ミニウム表面近傍での水素の安定性を調査した．特に水素の拡散特性に与える合金原子や空孔の影響を明らかにするため，合金原子や空孔近傍における水素原子がうけるポテンシャルエネルギーの変化を密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を用いて調査した．

2. 計 算 方 法

本研究では，水素原子が Al 表面からうけるポテンシャルエネルギーを，スピンを考慮した密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を用いて計算した．計算には，第一原理電子状態計算コード Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP 5.3.3)[12–17]を用いた．基底関数として平面波を用い，カットオフエネルギーは 600 eV とした．交換相関汎関数として Perdew, Burke, Ernzerhof により開発された汎関数[18]を取り扱った．ブリルアンゾーン内における k 点サンプリング方法として 7×7×1 の Monkhorst–Pack 法[19]を用いた．得られた電子状態のスメアリングはガウス関数を用いて行い，スメアリング幅は 0.05 eV とした．本研究では，表面方位として細密面である Al(111)表面を取り扱った．Al(111)表面は 2×2 の周期構造を持つ Al(111) 5 原子層と 20.0 Å の真空層からなるスーパーセルを用いたスラブモデルで取り扱った．Fig. 1 に本研究で用いたスーパーセルを示す．カットオフエネルギー，k 点の数，スラブ中の原子層の数，真空層の厚みに対する計算精度の収束性は確認済みである．Al(111)表面の格子定数は 25×25×25 の k 点サンプリングを用いたバルクにおける計算値 4.04 Å とした．合金原子や空孔の影響を調査するため，Al(111)表面中の Al 原子をこれらで置換したモデルも取り扱った．合金元素として Si, Cr, Mn, Fe, Cu, Ge, Zn を考慮した．本研究では表面中の Al 原子 1 個を置換し合金化 Al(111)表面を作成した．このときの合金原子濃度は 5%に相当する．合金原子濃度が低いため，いずれの合金化 Al(111)表面においても，格子定数は清浄 Al(111)表面のものを用いた．導入位置として表面第 1 層，第 2 層，および第 3 層の 3 種類を考慮した．水素原子の吸着状態を計算する前に，これらのスラブモデルにおいて表面第 4 層までの原子について，各原子にかかる力が 0.02 eV/Å 以下になるまで原子構造を緩和した計算を行い，清浄および合金化 Al(111)表面の安定な構造を決定した．また，本研究で取り扱った系では電気双極子相互作用の大きさはおよそ 0.1 meV 程度であり，無視できるほど小さい．そのため，スラブ間の電気双極子相互作用を打ち消すための補正用電気二重層は用いていない．本論文中の図の描画には Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA)を用いた[20]．

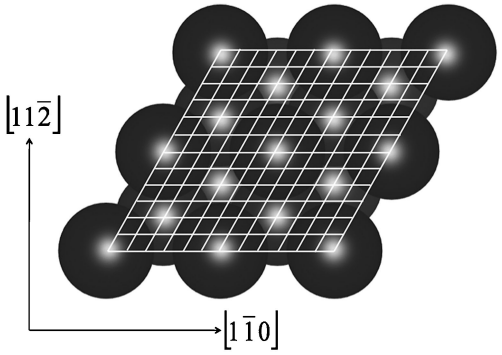

Fig. 1　Adsorption sites for potential energy calculations of hydrogen atoms on Al(111) surfaces. Black balls are aluminum atoms.

本研究では，ポテンシャルエネルギーの原点を清浄もしくは合金化 Al(111)表面のエネルギーと水素原子の化学ポテンシャルの総和とした．したがって，水素原子が Al(111)表面から受けるポテンシャルエネルギー E_a は以下の式で得られる．

$$E_a = E_{H/A1(111)} - E_{Al(111)} - \mu_H \quad (1)$$

$$\mu_H = \frac{E_{H_2}}{2} \quad (2)$$

ここで，$E_{Al(111)}$，E_{H_2}，および $E_{H/A(111)}$ はそれぞれ，Al(111)表面，孤立した水素分子，および水素原子が Al(111)表面へ吸着した系の全エネルギーである．水素原子の化学ポテンシャル μ_H は孤立した水素分子中の水素原子 1 個のエネルギーとした．この時，真空中での水素分子の最安定な分子内結合距離は 0.750 Å である．また，Al バルク中でのポテンシャルエネルギーは表面系と同様に以下の式で定義した．

$$E_a = E_{H/Al\ bulk} - E_{Al\ bulk} - \mu_H \quad (3)$$

ここで，$E_{Al\ bulk}$ および $E_{H/Al\ bulk}$ はそれぞれ，Al バルクおよび水素原子が Al バルク中へ吸着した系の全エネルギーである．なお，本研究で得られるポテンシャルエネルギーは，水素原子が表面上およびサブサーフェイス中に存在する場合には水素原子の Al(111)表面近傍への吸着エネルギー，バルク中に存在する場合には fcc Al 格子中への水素原子の溶解エネルギーを意味している．

水素原子が Al(111)表面から受けるポテンシャルエネルギー表面を作成するため，水素原子の吸着位置を変化させながらポテンシャルエネルギー計算を繰り返し行った．Fig. 1 中に白線のグリッドで本研究で考慮した水素原子の吸着サイトを示す．2×2 Al(111)表面の面内方向には 12×12 個のグリッドを，面直方向には表面下 4.6 Å から表面上 3.0 Å の範囲に 39 個のグリッドを考慮した．面内および面直方向のグリッドの刻み幅はそれぞれ，0.48 および 0.20 Å と十分細かく，正確なポテンシャルエネルギー表面を得ることができる．水素原子と比較し，Al 原子や合金原子の質量が大きいため，Al(111)表面の原子を固定しポテンシャルエネルギー表面を計算した．得られたポテンシャルエネルギー表面から，水素原子の安定および準安定な吸着サイトを明らかにした．さらに，これらの安定および準安定な吸着サイトにおいて，水素原子と表面第 4 層までの原子位置を緩和した計算を行い，Al(111)表面の格子歪の影響を考慮したより正確なポテンシャルエネルギーを求めた．このとき，Al(111)表面の計算と同様に，各原子にかかる力が 0.02 eV/Å 以下になるまで格子緩和を行った．

3. 結果と考察

第一原理電子状態計算を用いて構築したポテンシャルエネルギー表面から，清浄 Al(111)表面上およびサブサーフェイス中での水素原子の安定および準安定な吸着サイトを明らかにした．表面上での安定および準安定な吸着サイトはトップ(t)サイト，fcc ホロー(fh)サイト，hcp ホロー(hh)サイト，ブリッジ(b)サイトである．サブサーフェイス中での安定および準安定な吸着サイトは四面体(th)サイト，八面体(oh)サイトである．Fig. 2 にこれらの吸着サイトおよびその吸着エネルギーを示す．清浄 Al(111)表面上では fh サイトが最安定吸着サイトである．また，清浄 Al(111)サブサーフェイス中では oh サイトに吸着する場合が最も安定である．これらの吸着サイトにおける吸着エネルギーはそれぞれ，0.29, 0.77 eV である．Al 表面の格子緩和を考慮した場合，サブサーフェイス中における最安定吸着サイトが oh サイトから th サイトへ変化する．このときの fh, oh, th サイトの吸着エネルギーはそれぞれ，0.24, 0.72, 0.67 eV である．また，清浄 Al バルク中での水素原子の最安定吸着サイトもサブサーフェイス中と同様に，格子緩和を考慮することにより oh サイトから th サイトへと変化する[21]ことが報告されている．本研究で得られた Al 表面上の fh サイトにおける水素原子の吸着エネルギーは，Jiang ら[22]や Enomoto ら[23]の報告している第一原理計算結果である 0.23 eV と一致している．格子緩和前の th および oh サイトにおける H–Al 間結合距離はそれぞれ，1.75, 2.02 Å であり，格子緩和はそれぞれ，1.85, 1.91 Å である．一方，表面上であり，比較的自由に結合距離を変化させることができると考えられる fh サイトにおける H–Al 間結合距離は 1.82 Å である．これらの結合距離を比較すると，格子緩和を考慮しない場合，水素原子が占めることができる体積の小さい th サイトでは H–Al 間結合距離が短く，水素原子と Al 原子間に働く反発力が大きいために oh サイトが最安定な吸着サイトになったと考えられる．格子緩和を考慮した場合，fh と th サイトにおける H–Al 間結合距離がほぼ等しく，これらの吸着サイトでは安定な H–Al 結合を形成している．一方，oh サイトではこれらの吸着サイトよりも結合距離が長いため，結合によるエネルギー利得が小さいと考えられる．そのため，格子緩和後はサブサーフェイス中において th サイトが最安定吸着サイトとなったと考えられる．格子緩和後の th サイトにおけるポテンシャルエネルギーは 0.74 eV である．これらのポテンシャルエネルギーは全て正であり，水素原子は Al(111)表面近傍や Al バルク中に存在するよりも気相中に水素分子として存在する方が安定であることを示している．これらの点からアルミニウムは水素遮蔽用材料として優れていると考えられる．

次に，合金化 Al(111)サブサーフェイス中での水素原子の最安定吸着サイトをポテンシャルエネルギー表面から求めた．Table 1 に格子緩和を考慮した合金化 Al(111)サブサーフェイス中での最安定吸着サイトを示す．Fig. 3 はこれらの最安定吸着サイトにおける格子緩和の影響を考慮した吸着エネルギーである．参考として，バルク中での水素原子の溶解エネルギーも Fig. 3 に示している．合金化 Al バルク中での水素原子の溶解エネルギーの計算には，Al 原子 108 個で構成される 4×4×4 Al バルクスーパーセル中に 1 個の合金原子もしくは原子空孔を導入したモデルを用いた．水素原子の吸着位置として合金原子の最近接(NN) th, oh，第二近接(NNN) th, oh サイトの 4 種類を考慮した．Fig. 4 にこれらの吸着サイトにおいて水素原子が受ける溶解エネルギーを示す．これらの中で最も安定な吸着サイトにおけるポテンシャルエネル

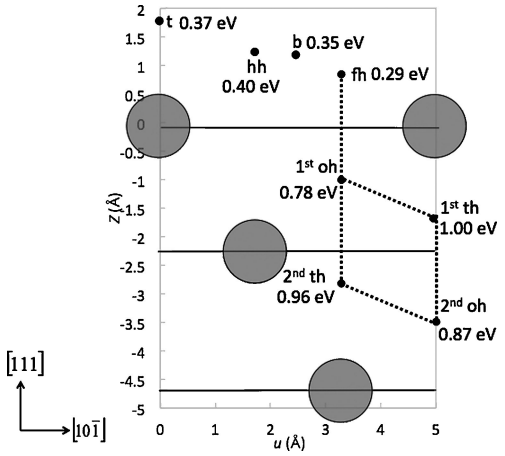

Fig. 2 The cross-sectional view cutting through the top–hcp hollow–fcc hollow–top sites of Al(111) surfaces. Schematics of stable adsorption sites and corresponding potential energies of Al(111) surfaces and subsurfaces are also shown. Gray circles are aluminum atoms.

Table 1 The most stable adsorption sites of hydrogen atom in alloyed Al(111) subsurfaces and corresponding position of each alloy atom. V_{mono} indicates a monoatomic vacancy.

Alloy atoms	Position of alloy atoms	Adsorption site
Si	First layer	Al_4 th
Cr	First layer	Al_7Cr oh
Mn	Second layer	Al_7Mn oh
Fe	Second layer	Al_7Fe oh
Cu	Second layer	Al_4 th
Zn	First layer	Al_3Zn th
Ge	First layer	Al_4 th
V_{mono}	Second layer	fh like

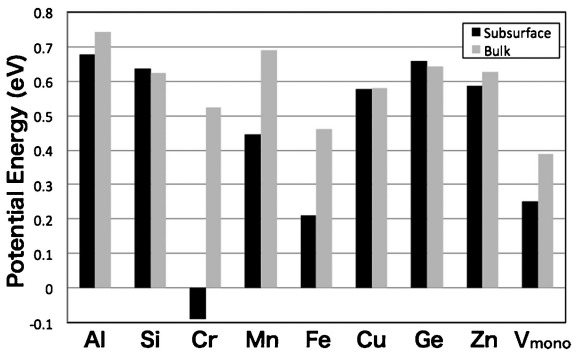

Fig. 3 Potential energies of hydrogen atoms at the most stable adsorption sites in pure and alloyed Al(111) subsurfaces. For reference, potential energies of hydrogen atoms at the most stable adsorption sites in pure and alloyed Al bulk are also shown. V_{mono} means monoatomic vacancies.

ギーを Fig. 3 に用いた．原子空孔を導入した場合については原子空孔中の最安定吸着サイトの結果のみを示している．これらの溶解エネルギーは全て格子緩和の影響を考慮したものである．Fig. 3 から，Si, Cu, Ge, Zn の導入により，サブサーフェイス中における吸着エネルギーは 0.10 eV 程度低下することがわかる．Fig. 5 に清浄 Al(111) と Cr を合金化した Al(111)サブサーフェイス中へ水素原子が吸着した場合の差電子密度分布を示す．Fig. 5(a)から，清浄 Al(111)サブサーフェイスにおいて周囲の Al 原子から水素原子へ電子が移動していることがわかる．これは H–Al 間にイオン結合が形成していることを示唆している．しかし，H–Al 間に局所的な電子密度の増加は見られず，共有結合は形成されていない．このように共有結合を形成せずイオン結合のみ形成することが水素原子が Al(111)サブサーフェイス中で不安定であることの起源であると考えられる．このイオン結合状態は Si, Cu, Ge, Zn を合金化した場合にも同様である．このように結合状態が大きく変化していないことがこれらの合金元素による吸着エネルギー変化が小さい要因である．

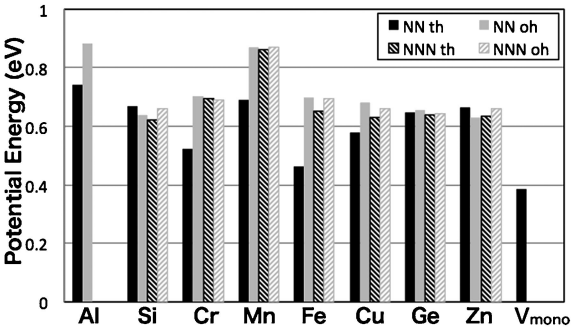

Fig. 4　Potential energies of hydrogen atoms in pure and alloyed Al bulk. NN and NNN are nearest–neighbor and next–nearest–neighbor, respectively. V_{mono} means monoatomic vacancies.

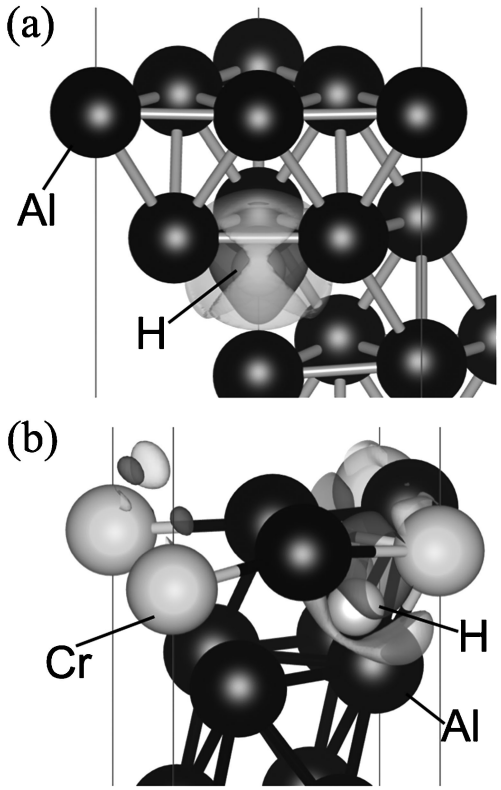

Fig. 5　Isosurfaces of electron density difference of hydrogen atoms at the most stable adsorption sites in (a) pure and (b) Cr–alloyed Al(111) subsurfaces. Electron density increase in darker (red) regions and decrease in lighter (blue) regions. The isosurface value is $0.002e$ Å^{-3}. Black, gray (green), and white balls are aluminum, chromium and hydrogen atoms, respectively. Black lines show the supercell which we considered.

一方，Cr, Mn, Fe を合金化した場合，Al(111)サブサーフェイス中での吸着エネルギーが 0.23 から 0.75 eV 程度低下する．Fig. 5(b)から，H–Cr 間に局所的に電子密度が増加している領域が存在し，H–Cr 間に共有結合を形成していることがわかる．また，周囲の Al 原子から水素原子への電子移動も観測され，H–Al 間にイオン結合が存在する．このような H–Cr 間の共有結合と H–Al 間のイオン結合の共存は，Mn と Fe を合金化した Al(111)表面においても観測されている．最安定吸着構造における H と Cr, Mn, Fe 間の結合距離は 1.65, 1.65, 1.60 Å であり，それぞれの共有結合半径の和(H–Cr = 1.54, H–Mn = 1.51, H–Fe = 1.48 Å)[24]よりも長く，共有結合とイオン結合が共存していることを示唆している．この合金原子との共有結合の存在が，Cr, Mn, Fe を合金化した Al(111)サブサーフェイスにおける大きな吸着エネルギー変化の起源である．また，空孔を導入した場合，ポテンシャルエネルギーが 0.42 eV 程度低下する．このとき，Al(111)表面第 1 層へ空孔を導入した場合，サブサーフェイス中ではなく表面の空孔部へ吸着する構造が最も安定であるため，本研究では除外した．空孔中の水素原子は，サブサーフェイスに形成された空隙の縁の fh like サイトに吸着する場合が最も安定である．これは，空孔の導入により形成された空隙の縁が擬似表面となり，水素原子の受ける吸着エネルギーが表面上の fh サイトに近くなるためである．これらの結果から，Al(111)表面近傍において，Si, Cu, Ge, Zn は水素の拡散へあまり大きな影響を与えない一方，Cr, Mn, Fe，および空孔は水素のトラップサイトとして働くと考えられる．

4. 結　　言

本研究では，スピンを考慮した密度汎関数理論に基づく第一原理電子状態計算を用い，Al(111)表面およびサブサーフェイスにおける水素原子の吸着状態における合金原子や空孔の影響を調査した．まず，清浄 Al(111)表面上では水素原子は fh サイトに吸着し，サブサーフェイス中では th サイトに吸着することを明らかにした．次に，Si, Cu, Ge, Zn を合金化した場合，吸着エネルギーの低下は 0.10 eV 程度であり，これらの合金原子は水素原子のトラップサイトとしての効果が小さいことが示唆された．また，差電子密度分の解析から，清浄 Al(111)および Si, Cu, Ge, Zn を合金化した Al(111)サブサーフェイスと水素原子間にはイオン結合が形成されることを明らかにした．一方，Cr, Mn, Fe を導入した場合，吸着エネルギーが 0.23 から 0.75 eV 程度低下する．これは，水素原子–合金原子間の共有結合と水素原子–アルミニウム原子間のイオン結合が共存することにより，これ

らの合金原子近傍で水素原子が安定化するためである．さらに，空孔を導入した場合，吸着エネルギーが 0.42 eV 程度低下する．これは，空孔の導入により形成された空隙の縁が擬似表面状態となり，表面上への吸着とほぼ同様の吸着状態となるためである．これらの結果から，Cr, Mn, Fe，および空孔が水素のトラップサイトとしての効果が高く，Al(111)表面近傍における水素原子の挙動を理解する上で重要な因子であることを明らかにした．今後は，水素原子の拡散の活性化障壁に基づくより詳細な拡散特性や転位のピン留め効果などを明らかにすることで，水素脆化特性における合金原子や空孔の影響をより詳細に明らかにすることができる．

本研究における計算の一部は東京大学物性研究所の計算機を用いて行われた．

文　献

1) T. Honma et al. (Eds.): Hydrogen/Fuel Cell Handbook, (Ohmsha, 2006).
2) T. Iijima, T. Abe and H. Itoga: Synthesiology **8**(2015) 62–29.
3) Y. Fukai and N. Ōkuma: Phys. Rev. Lett. **73**(1994) 1640–1643.
4) M. Iwamoto and Y. Fukai: Mater. Trans. **40**(1999) 606–611.
5) Y. Fukai, Y. Shizuku and Y. Kurokawa: J. Alloy. Compd. **329** (2001) 195–201.
6) Y. Tateyama and T. Ohno: Phys. Rev. B **67**(2003) 174105–1–10.
7) R. Nazarov, T. Hickel and J. Neugebauer: Phys. Rev. B **82** (2010) 224104–1–11.
8) Y. Kunisada and N. Sakaguchi: J. Japan Inst. Met. Mater. **79** (2015) 447–451.
9) G. Lu and E. Kaxiras: Phys. Rev. Lett. **94**(2005) 155501–1–4.
10) Y. Sun, Q. Peng and Gang Lu: Phys. Rev. B **88**(2013) 104109.
11) S. Osaki, N. Maeda, K. Kinoshita, K. Ichitani, G. Itoh and H. Yabuta: Trans. JPN. Soc. Mech. Eng. A **75**(2009) 96–102.
12) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **47**(1993) 558–561.
13) G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **49**(1994) 14251–14269.
14) G. Kresse and J. Furthmüller: Comput. Mater. Sci. **6**(1996) 15–50.
15) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B **50**(1994) 17953–17979.
16) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B **54**(1996) 11169–11186.
17) G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B **59**(1999) 1758–1775.
18) J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865–3868.
19) H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B **13**(1976) 5188–5192.
20) K. Momma and F. Izumi: J. Appl. Crystallogr. **44**(2011) 1272–1276.
21) C. Wolverton, V. Ozoliņš and M. Asta: Phys. Rev. B **69**(2004) 144109–1–16.
22) D. E. Jiang and E. A. Carter: Acta Mater. **52**(2004) 4801–4807.
23) T. Enomoto, R. Matsumoto, S. Taketomi and N. Miyazaki: J. Soc. Mater. Sci. JPN. **59**(2010) 596–603.
24) P. Pyykkö and M. Atsumi: Chem. Eur. J. 15 (2009) 186–197.